ББК 34.663
Б90
УДК 669.228+669.218+669 234+669.235

Рецензент канд. техн. наук **И. А. Шошина**

Буркат Г. К.

Б90 Серебрение, золочение, палладирование и родирование.— Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1984.— 86 с., ил.— (Б-ка гальванотехника/Под. ред. П. М. Вячеславова; Вып. 6).

35 коп.

В брошюре обобщены и систематизированы данные по покрытию драгоценными металлами (серебром, золотом и металлами платиновой группы) Изложены сведения о применяемых в промышленности и новых перспективных электролитах, особенно позволяющих получать блестящие покрытия непосредственно из ванны.

Брошюра предназначена для рабочих и мастеров гальванических цехов.

Б $\frac{2704070000\text{-}173}{038(01)\text{-}84}$ 173-84

ББК 34.663

6П4.52

© Издательство «Машиностроение», 1984 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Как известно, драгоценные металлы обладают рядом важных специфических свойств (высокой химической стойкостью, электропроводностью, отражательной способностью, износостойкостью и др.), что приводит к широкому применению этих металлов в радиотехнической, приборостроительной, электронной и других отраслях промышленности. Кроме того, благородные металлы обладают прекрасными защитно-декоративными свойствами, что способствует большому спросу на них в ювелирной, часовой и медицинской промышленности. Электролитическое осаждение этих металлов позволяет резко сократить их потребление по сравнению с использованием деталей, целиком изготовленных из драгоценных металлов. Значение электролитического осаждения их возрастает в связи с уменьшающимися мировыми запасами драгоценных металлов.

Объем использования драгоценных металлов в промышленности огромен: это покрытия электрических контактов, применение в производстве печатных плат, в производстве оптических зеркал, в получении неокисляющихся покрытий в различных средах.

Серебряные покрытия в промышленности из всех драгоценных металлов занимают первое место. В брошюре серебрению уделено значительно больше места, чем остальным процессам.

Роль платиноидов в промышленности в настоящее время сильно возросла и по этой причине технологии их осаждения уделено значительно больше места, чем раньше.

В брошюре изложены свойства, область применения, технология электроосаждения этих покрытий, особенности каждого процесса, назначение покрытий. Особый упор сделан на применение нетоксичных нецианистых электролитов.

I. СЕРЕБРЕНИЕ

1. Осаждение серебра из цианистых электролитов

Для электроосаждения серебра практически применяют только комплексные электролиты, из которых оно осаждается при повышенной поляризации.

Наибольшей катодной поляризацией при осаждении серебра обладают цианистые электролиты, которые и до настоящего времени остаются наилучшими по качеству получаемых покрытий в гальванической практике. Цианистые электролиты серебрения состоят из цианистых комплексов серебра, свободного цианида щелочного металла и его карбоната, который постепенно образуется в электролите.

Цианид серебра AgCN практически нерастворим в воде (растворимость его $2{,}7 \cdot 10^{-4}$ г/л), но в избытке цианида щелочного металла MeCN легко растворяется, образуя комплекс. В цианистом растворе образуются в основном следующие комплексы: $[Ag(CN_2)]^-$ — дицианоаргентат и $[Ag(CN)_3]^{2-}$ — трицианоаргентат. В растворе, кроме того, при диссоциации комплексных ионов могут образовываться в очень малом количестве простые гидратированные ионы серебра.

В цианистом растворе серебра будут устанавливаться следующие равновесия:

$$Ag^+ + 2(CN)^- = [Ag(CN)_2]^- \qquad (1)$$

$$Ag(CN) + CN^- = [Ag(CN)_2]^- \qquad (2)$$

$$Ag^+ + 3(CN)^- = [Ag(CN)_3]^{2-}$$

$$[Ag(CN)_2] + CN^- = [Ag(CN)_3]^{2-}$$

Константы диссоциации этих комплексов приведены ниже:

$$[Ag(CN)_2]^- = Ag^+ + 2(CN)^- \qquad K_н = 8{,}8 \cdot 10^{-22}$$

$$[Ag(CN)_3]^{2-} = Ag^+ + 3(CN)^-. \qquad K_н = 1{,}13 \cdot 10^{-22}$$

На основании различных методов исследований было установлено, что при концентрации свободного цианида щелочного металла ниже 3,25 г/л образуется только комплекс $[Ag(CN)_2]^-$; при концентрации выше 16,25 г/л образуется уже комплекс $[Ag(CN)_3]^{2-}$; при еще более высокой концентрации свободного цианида может образовываться комплекс $[Ag(CN)_4]^{3-}$. С увеличением содержания свободного цианида в растворе концентрация свободных ионов серебра быстро снижается. А. Азом и другие исследовали образование цианистых комплексов в зависимости от содержания свободного цианида и условий их приготовления. Они пришли к выводу, что для цианида серебра устанавливается следующее равновесие:

$$2AgCN = Ag[Ag(CN)_2]$$

В дальнейшем Е. Рауб аналитическим путем обнаружил в покрытии присутствие цианида серебра, причем большее его количество внедряется при малых концентрациях свободного цианида. Данные представлены в табл. 1.

Необходимо отметить, что во время электролиза в прикатодном слое постоянно меняется концентрация ионов серебра и цианида

Таблица 1. Содержание цианида серебра в покрытии, полученном из цианистой ванны при температуре 20 °С

Содержание свободного NaCN г/л	Перемешивание электролита	Катодная плотность тока, А/дм²	Содержание цианида в покрытии по массе, г
10	—	0,3	0,22
10	+	0,5	0,10
10	+	1,5	0,05
1000	—	0,3	0,01
100	+	1,5	Следы

Примечание. В таблице знак + означает перемешивание электролита, — работу электролита без перемешивания

в сторону накопления свободных цианидов, но постоянно действующая диффузия будет отводить часть ионов цианида к аноду и поэтому в электролитах, применяемых на практике, в прикатодном слое содержится трицианоаргентат, остальные комплексы присутствуют в меньших количествах.

Некоторые сведения о механизме катодного осаждения серебра из цианистых электролитов. Очень малое содержание свободных ионов серебра в цианистом электролите, особенно при значительных концентрациях свободного цианида, не позволяет считать, что разряд ионов серебра может идти из простых ионов по следующей схеме:

$$[Ag(CN)_2]^- = Ag^+ + 2CN^-$$

$$Ag^+ + e = Ag^0$$

Необходимо отметить, что долгое время существовало именно такое мнение, так называемая теория Леблана—Шика.

Из приведенных ниже данных видно, что при увеличении концентрации свободного цианида KCN содержание ионов серебра резко убывает:

Содержание KCN	—	0,025 н.	0,25 н.
Концентрация ионов серебра	10^{-11}	10^{-17}	10^{-20}

Существует мнение, что при осаждении серебра в прикатодной области образуется коллоидный осадок цианида серебра по схеме

$$[Ag(CN)_2]^- = AgCN + (CN)^-$$

что подтверждается данными табл. 1, из которой видно, что в покрытии находят цианид серебра. М. Филгистих и др., измеряя силу тока обмена серебра в зависимости от концентрации свободного

цианида, пришли к выводу, что при различном содержании свободного цианида разряд ионов серебра будет идти по разным механизмам. При концентрации цианида ниже 6,5 г/л может происходить разряд ионов серебра из AgCN по следующей схеме:

$$[Ag(CN)_3]^{2-} = AgCN + 2(CN)^-$$
$$AgCN + e = Ag + (CN)^-$$

При концентрации выше (13,5 г/л) разряд ионов серебра будет происходить по схеме

$$[Ag(CN)_3]^{2-} = [Ag(CN)_2]^- + (CN)^-$$
$$[Ag(CN)_2]^- + e = Ag + 2(CN)^-$$

т. е. разряд ионов серебра идет непосредственно из комплексного иона. К этому мнению приходят многие исследователи. Об этом же говорят данные рис. 1, где стационарный потенциал серебра изменяется в зависимости от содержания свободного цианистого калия, причем в области низких концентраций изменяется значительно сильнее. Это еще раз подтверждает, что при значительном содержании свободного цианида разряд ионов серебра идет непосредственно из комплексного иона.

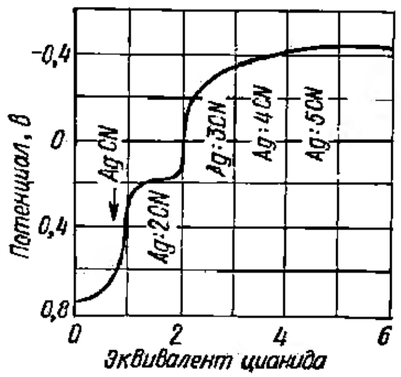

Рис. 1. Изменение потенциала серебра в зависимости от концентрации цианистого натрия

Влияние состава электролита на качество покрытия и выход по току. Цианистый электролит серебрения состоит в основном из трех компонентов при различном их содержании. Основные составы электролитов помещены в табл. 2. Основные компоненты электролита — соль серебра и цианистый калий. На основании вышеприведенных данных о механизме видно, какое большое влияние на качество покрытия и стабильность электролита имеет содержание свободного цианида. Концентрация его в электролите серебрения может колебаться в довольно широких пределах и зависит от содержания серебра в электролите. Наиболее благоприятное соотношение серебра и свободного цианида равно 1 : 1 или 1 : 1,5. В настоящее время при работе с электролитами, содержащими поверхностно-активные добавки, рекомендуется повышенное содержание цианида, так как он благоприятно действует на растворение анодов при высоких плотностях тока и значительно повышает электропроводность раствора. При этом цианид является комплексообразователем и тем самым повышает катодную поляризацию, а это, в свою очередь, способствует образованию более мелкокристаллических покрытий. Но цианиды кроме благоприятного воздействия играют в электролите и отрицательную роль. Они вызывают нестабильность электролита. Цианиды являются солями слабо диссоциированной синильной кислоты и растворы этих солей подвергаются гидролизу

$$(CN)^- + H_2O = HCN + (OH)^-$$

Таблица 2. Состав электролитов цианистого серебрения и режим электролиза

Компоненты электролита (г/л) и режим электролиза	Номера ванн электролита				
	1	2	3	4	5
Серебро в пересчете на металл	10	25	30—45	32—36	43—48
Калий (натрий) цианистый	8—10	15—20	45—60	40—45	9—35
Калий (натрий) углекислый	30	30	30—50	45—50	55—70
Кали едкое	—	—	—	8—15	—
Температура, °С	18—20	18—20	15—20	40—45	18—20
Плотность тока, А/дм^2	0,2—0,6	0,2—0,6	0,8—1,2 . с реверсированием тока	До 10	2 —, с реверсированием тока: $t_к$=20; $t_а$=5
Перемешивание (+)	—	—		+	

Цианиды под действием атмосферы или анодного окисления могут разлагаться, переходя в карбонаты. Окисление цианидов кислородом воздуха будет происходить по следующему уравнению:

$$(CN)^- + 1/2O_2 + 2H_2O = (OH)^- + CO_2 + NH_3$$

Правда, некоторые авторы отмечают, что окислительной силы атмосферного кислорода мало для прохождения этой реакции, но под действием кислорода может происходить окисление цианида в цианат, который затем будет переходить в водном растворе в карбонат. На разложение цианида очень сильно действует углекислый газ, который постоянно присутствует в воздухе. При пропускании через два одинаковых по составу электролита кислорода и углекислого газа было выяснено (рис. 2), что потери цианида при пропускании кислорода значительно меньше, чем при пропускании углекислого газа. При дальнейших исследованиях обнаружилось, что значительно стабилизирует раствор цианида едкий натр. Опыты показали, что при добавлении гидроокиси любого щелочного металла в раствор цианида происходит реакция обмена в основном между углекислым газом (из воздуха) и гидроокисью (табл. 3). Поэтому добавка щелочи в цианистый электролит желательна, так как увеличивает стабильность электролита.

При приготовлении в цианистый электролит серебрения вводят еще один компонент — карбонат щелочного металла, который повышает проводимость электролита и улучшает структуру покрытий. По мере работы электролита количество карбоната в нем растет. Предельное содержание карбонатов в электролите для калиевых солей 100 г/л, для натриевых — 45—50 г/л. При избытке карбонатов в электролите, во-первых, может наступить солевая пассивация, во-вторых, осадки серебра получатся чрезвычайно мягкими и качество покрытия ухудшится, поэтому избыток карбонатов необходимо удалять одним из следующих методов.

1 Наиболее простым и экономичным методом является метод разбавления электролита При этом часть отработанного раствора заменяется новым, не содержащим карбоната. Из отработанной части электролита серебро высаживают либо восстановлением цинковой пылью в виде серебряного порошка, либо электролитическим путем с нерастворимыми анодами до полной выработки раствора

2 Предложен метод вывода карбоната из раствора нерастворимыми соединениями Д. Крайн для осаждения карбонатов рекомендует использовать суспензию следующего состава (массовая доля, %), цианид кальция 45, цианид щелочного металла 34, окись кальция 15, нерастворимая окись (например, окись алюминия) 6. При этом кальций будет забирать весь карбонит в осадок; для того чтобы уменьшить потери серебра, осадок промывают несколько раз и отфильтровывают.

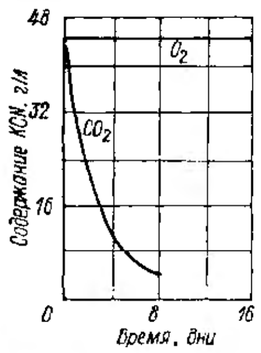

Рис. 2. Зависимость содержания цианистого калия в ванне серебрения от времени пропускания кислорода и углекислого газа

3. Если электролит составлен на основе натриевых солей, существует еще один простой метод — вымораживание. Соли натрия обладают меньшей растворимостью и при охлаждении в осадок в первую очередь будет выпадать Na_2CO_3. Вымораживание можно вести с помощью холодильного агрегата, а можно проводить в холодную часть года, выставляя сосуд с частью раствора на улицу. При этом надо следить за температурой (не ниже 0 °С), в противном случае вместе с карбонатами выкристаллизуется и серебряный комплекс

В промышленности для приготовления электролитов серебрения, да и других цианистых электролитов, используют как калиевые, так и натриевые соли. Но электролиты, приготовленные на основе калиевых солей, позволяют работать при более высоких плотностях тока без ухудшения качества покрытия, происходит это потому, что растворы, приготовленные на основе натриевых и калиевых солей, отличаются по своим свойствам Так, в растворах, содержащих натриевые соли, наблюдается образование более плотных диффузионных слоев и поэтому высокая концентрационная поляризация, а следовательно, и более низкие рабочие плотности тока Растворимость натриевых солей значительно ниже, особенно карбонатов, как уже указывалось ранее предельная концентрация для Na_2CO_3 45 г/л, а для K_2CO_3 115 г/л, а следовательно, при достижении предельной концентрации начинает выпадать тонкодисперсная взвесь, которая попадает в катодный осадок, создавая повышенную пористость. Растворимость цианистого комплекса серебра, полученного на основе солей натрия, ниже, чем на основе солей калия, поэтому там, где есть возможность выбора, надо несомненно готовить электролиты на основе цианистого калия. Кроме вышеперечисленных соединений в электролит серебрения рекомендуется вводить нитрат ионы, т. е электролиты следует готовить непосредственно из азотнокислого серебра, не переводя его в хлористое. Еще В. Нернст в 1902 г. указывал, что нитраты улучшают работу цианистых электролитов серебрения. Кроме этого, как уже говорилось выше, цианиды раз-

Таблица 3. Потери цианида в растворе с добавкой щелочи и без нее

Содержание цианида в начале опыта, г/л	В растворе без NaOH		В растворе с NaOH	
	Содержание цианида через 9 дней	Потери, %	Содержание цианида через 9 дней	Потери, %
115	96,2	17	115	0 8
115	95,5	17,6	115	0,8
115	85,3	26,5	112	3,4

лагаются и продукты их разложения могут накапливаться по следующим схемам:

$$HCN + 2H_2O = HCOOH + NH_3$$

В случае использования нерастворимых анодов может образовываться дициан, который подвергается реакции диспропорционирования с образованием цианида и цианата:

$$C_2N_2 + H_2O = HCN + HCNO$$

$$(CNO)^- + 2H_2O = NH_3 + (HCO_3)^-$$

$$C_2N_2 + 4H_2O = H_2C_2O_4 + 2NH_3$$

Эти соединения частично будут влиять на свойства электролитических осадков, вызывая их хрупкость.

Режим процесса. Обычно электролитическое серебрение проводят при комнатной температуре; повышенная температура позволяет поднять плотность тока, но при этом быстрее разлагается цианид (см. с. 6), образуется ядовитая синильная кислота, поэтому увеличение температуры не рекомендуется. Кислотность цианистого электролита pH равна 11—12 и определяется в основном содержанием цианида и щелочи (карбоната). С увеличением цианида значение pH повышается. Сильно зависит от содержания карбоната и цианида электропроводность электролита, которая при увеличении их содержания возрастает. Электрическое сопротивление цианистого электролита серебрения составляет от 5 до 20 Ом·см, причем электропроводности растворов цианистого калия выше, чем цианистого натрия.

Рабочая плотность тока в цианистом электролите находится в пределах 0,5 – 1,5 А/дм^2. Диапазон плотностей тока в электролите зависит от многих факторов, и в первую очередь от содержания серебра, чем больше его концентрация, тем выше предельная сила тока и больше диапазон рабочих плотностей. Введение специальных добавок в электролит значительно расширяет область рабочих плотностей тока, но необходимо отметить, что сложнопрофилированные изделия следует покрывать при более низких плотностях тока.

Обычно для электроосаждения применяется постоянный ток, но целым рядом исследователей доказано, что наложение переменного

тока на постоянный, применение импульсного тока, а также реверсирование являются желательными элементами при электроосаждении серебра из цианистого электролита. При этом расширяется диапазон допустимых плотностей тока, улучшается внешний вид покрытий серебром, улучшается структура осадка, во многих случаях возможно получение полублестящих и даже блестящих осадков (электролит № 5 в табл. 2). Применение ультразвука также создает положительный эффект при электроосаждении серебра; повышаются допустимые плотности тока, особенно анодные, так как на анодах под действием ультразвука разрушаются пассивирующие пленки, потому что действие ультразвука подобно сильному перемешиванию. Ультразвук улучшает качество и структуру покрытия. Выход по току в цианистых электролитах серебрения высокий, около 100%, и зависит от применяемой плотности тока.

Основное положительное свойство цианистых электролитов — высокая рассеивающая способность. В этих электролитах можно покрывать любую сложнопрофилированную деталь; до сих пор цианистые электролиты являются эталоном по рассеивающей способности. В своих исследованиях Е. Рауб показал, что распределение тока в цианистом электролите определяется в основном концентрационной поляризацией. Различают микро- и макрорассеивающую способность. При макрорассеивающей способности говорят о распределении металла на макропрофиле изделия (внутренние поверхности, полости). Макрорассеивающая способность характеризуется распределением металла по микропрофилю осадка. Выравнивание микрорельефа происходит в том случае, когда плотность тока в углублениях больше, чем на микровыступах, и тогда металл в углублении осаждается в большей степени. На макрорассеивающую способность кроме общеизвестных факторов оказывает влияние местная концентрация раствора. Так, в процессе электролиза более тяжелые слои электролита у анода оседают на дно, а более легкие у катода поднимаются наверх. Возникающие при этом сдвиги идут в вертикальном направлении, и расслоение электролита в процессе электролиза становится постоянным. В верхних слоях электролита создается повышенная концентрация цианида, она создает увеличенную концентрационную поляризацию у катода, а в нижних слоях катодная поляризация уменьшается. Микрорассеивающая способность в цианистом электролите

Таблица 4. Скорость осаждения серебра

Плотность тока, А/дм²	Выход по току, %				
	92	94	96	98	100
	Скорость осаждения, мкм/ч				
0,2	7,1	7,2	7,4	7,5	7,7
0,3	10,7	10,8	11,1	11,3	11,5
0,4	14,2	14,4	14,8	15,1	15,4
0,5	17,8	18,1	18,5	18,9	19,3
0,7	24,8	25,3	25,9	26,4	26,9
1,0	35,5	36,2	37,0	37,7	38,5
1,5	53,2	54,3	55,4	56,6	57,8
2,0	71,0	72,4	74,0	75,5	77,0

Таблица 5. Неполадки при серебрении из цианистых электролитов и способы их устранения

Неполадки	Причины возникновения неполадок	Способы их устранения
Отслаивание покрытия или шелушение, особенно при последующем полировании	Плохая подготовка поверхности перед покрытием или малая концентрация серебра в электролите	Улучшить подготовку изделия перед покрытием, повысить концентрацию серебра до требуемой
Отслаивание — хрупкое покрытие	Пассивация серебряных анодов, аноды светлые, на катоде выделяется водород	Увеличить количество анодов, откорректировать электролит
Пятна или потемнение покрытия и потемнение анодов	Недостаток свободного цианистого калия в электролите	Откорректировать электролит по содержанию свободного цианистого калия
Шероховатость покрытия, темные пятна на покрытии при светлых анодах	Повышенная анодная плотность тока — усиленное растворение анодов, накопление анодного шлама	Отрегулировать анодную плотность тока, отфильтровать электролит, ввести небольшое количество аммиака
Грубое крупнокристаллическое покрытие, рыхлое с потемнением	Повышенная катодная плотность тока, близкая к предельной, особенно в момент завешивания	Отрегулировать катодную плотность тока
Макропористость покрытия, питтинг в форме блестящих точек или вертикальные полосы	Выделение водорода — повышенная плотность тока, задержка пузырьков водорода на поверхности	Отрегулировать плотность тока, ввести перемешивание электролита, покачивание катода

в основном зависит от содержания свободного цианида и плотности тока. При высокой плотности тока микрорассеивающая способность хуже, чем при низкой. В области низкой концентрации цианида и низкой плотности тока создаются условия для хорошей микрорассеивающей способности, которая приводит к выравниванию поверхности. При низкой плотности тока доставка разрежающих ионов в глубине микропрофиля еще достаточно велика, повышение плотности тока изменяет условия осаждения, так как увеличивается скорость разряда ионов, электролит значительно обедняется разрежающимися ионами именно в глубине микропрофиля и существенно повышается катодная поляризация, если же еще повысить содержание свободного цианида, то нарушается равновесие цианистого комплекса серебра в сторону упрочнения его и осаждение металла в глубине микропрофиля будет происходить со значительными затруднениями. Максимальное увеличение микрорассеивающей способности достигается введением поверхностно-активных веществ. Кроющая способность в цианистом электролите серебрения по сравнению со многими другими электролитами сравнительно мала и это надо учитывать, когда одновременно покрываются различные металлы. При работе цианистых ванн с растворимыми анодами корректирование по серебру практически не требуется, так как и анодный, и катодный выход по току 100 %. Корректирование цианистого электроли-

та заключается в поддержании концентрации цианистого калия (натрия), причем корректирование производится по результатам химического анализа. Скорость осаждения серебра при различных плотностях тока представлена в табл. 4. Наиболее часто встречающиеся неполадки при серебрении в цианистых ваннах приведены в табл. 5.

2. Осаждение серебра из нецианистых электролитов

Вопрос замены цианистых растворов при электролитическом серебрении является очень важным, так как несмотря на все хорошие свойства цианистого электролита, рассмотренного выше, он чрезвычайно ядовит. В настоящее время разработан целый ряд электролитов, которые могут быть применены вместо цианистого. Это электролиты на основе железистосинеродистого калия, йодистые, пирофосфатные, роданидные, сульфосалицилатные и др.

В настоящее время в промышленности наиболее применим синеродистороданистый электролит, в котором серебро присутствует в виде цианистого комплекса, но не содержит свободного цианида; для растворения анодов в электролит вводят роданистый калий. Недостатком этого раствора является сложность его приготовления и значительные потери серебра, адсорбирующегося на гидрате окиси железа при фильтрации. Чтобы уменьшить потери серебра, применяют следующий способ приготовления. Отдельно растворяют требуемые количества азотнокислого серебра, желтой кровяной соли (железистосинеродистого калия) и поташа, все растворы доводят до кипения и затем сливают вместе и кипятят еще 1,5—2 ч, причем в тот момент, когда начинает образовываться красно-бурый осадок, добавляют небольшое количество перекиси водорода для ускорения реакции образования цианистого комплекса серебра. При кипячении в непрозрачной посуде идут следующие реакции:

$$2AgNO_3 + K_4Fe(CN)_6 = 2K_2Ag(CN)_3 + Fe(NO_3)_2$$
$$Fe(NO_3)_2 + H_2O + K_2CO_3 = Fe(OH)_2 + 2KNO_3 + CO_2$$
$$2Fe(OH)_2 + O + H_2O = 2Fe(OH)_3$$

Осадок $Fe(OH)_3$ хорошо промывают, но несмотря на это довольно большая часть серебра (до 20%) может захватываться очень мелкодисперсным гидратом окиси железа. Для того чтобы вернуть эту часть серебра, весь осадок растворяют в разбавленной соляной кислоте при нагревании, тогда гидрат окиси железа растворится, а серебро выпадет в осадок в виде AgCl. Полученный ранее электролит имеет желтый цвет, обычно его анализируют на содержание серебра, если требуется — доливают водой, и он готов к эксплуатации. Состав электролита приведен в табл. 6 (1). Электролит по своим свойствам близок к цианистому, так как разряд ионов серебра идет из цианистого комплекса, поэтому и все зависимости в этом электролите будут идентичны цианистому. Выход по току близок к 100 %, высокая рассеивающая способность приближается к цианистому электролиту, немного отличается анодный процесс.

Синеродистороданистый электролит серебрения устойчив в работе и позволяет получать мелкокристаллические светлые покрытия, практически ничем не отличающиеся от покрытий из цианистого электролита. Имеются еще два близких по составу электролита — это железистосинеродистый и роданистый. Первый из них отличается от синеродистороданистого электролита тем, что в его составе отсутствует роданистый калий, а количество железистосинеродистого калия увеличено до 200 г/л, но этот электролит сложен в работе, так как аноды в нем очень плохо растворяются, практически в ванне надо иметь наряду с растворимыми анодами и нерастворимые, но тогда этот электролит становится опасным, так как на аноде выделяется газообразный дициан. Роданистый электролит не имеет в своем составе железистосинеродистого калия, комплекс серебра в нем роданистый $Ag(CNS)_2^-$. Поляризация в таком электролите мала, а следовательно, невысока и рассеивающая способность. Покрытия из этого электролита получаются крупнокристаллическими, но для работы с несложными изделиями этот электролит применим, стабилен в работе и дает возможность вести электролиз при высоких плотностях тока.

Таблица 6. Состав нецианистых электролитов

Компоненты электролита (г/л) и режим электролиза	Номер электролита				
	1	2	3	4	5
Серебро (в пересчете на металл)	25—30	15	30	15—20	20—30
Калий углекислый	35—40	—	—	—	—
Калий железистосинеродистый	35—40	—	—	—	—
Калий роданистый	80—100	—	—	—	—
Калий пирофосфорнокислый	—	100—110	350—360	—	—
Калий йодистый	—	—	—	230—300	—
Аммоний углекислый	—	20—25	40—60	—	20—30
Аммиак водный (25 %-ный)	—	—	—	—	До pH 9.0
Сульфосалициловая кислота	—	—	—	—	70—90
Аммоний сернокислый	—	—	—	—	45—70
pH	—	8,5—8,7	8,6- 9.0	—	9—9,5
Температура, °С	18—20	18—25	18—25	20—25	20—25
Плотность тока, А/дм²	0,5—0,7	0,5—0,7	0,7—1,0	0,2—0,3	1,5

Для небольшого объема работ можно пользоваться йодистым электролитом серебрения. В этом растворе серебро находится в виде комплексной соли K_2AgJ_3 получающейся растворением $AgNO_3$ в концентрированном растворе KJ по следующей схеме:

$$AgNO_3 + 3KJ = K_2AgJ_3 + KNO_3$$

Состав электролита приведен в табл. 6 (4), электролит прост в приготовлении, не требует кипячения и фильтрации и практически не имеет потерь серебра. Покрытия, получаемые из этого электролита, мелкокристаллические, светлые, с желтоватым оттенком, что практически не влияет на его физико-механические свойства. Выход по току в йодистом электролите равен 100 %, повышение концентрации серебра в растворе позволяет поднять допустимую плотность

тока. Рассеивающая способность этого электролита достаточно высока и дает возможность покрывать сложнопрофилированные детали. При загрузке деталей под током не требуется операции предварительного серебрения, так как йодистый комплекс серебра достаточно прочный ($K_н = 10^{-9}$). Недостатком электролита является высокая стоимость йодистого калия, который содержится в электролите в большом количестве (300 г/л), и желтоватый оттенок покрытия.

Среди нецианистых электролитов серебрения значительный интерес представляет пирофосфатный. Этот электролит является одним из наиболее исследованных, состав его приведен в табл. 6 (2 и 3). В исследованиях В. В. Ореховой показано, что прочность комплекса $K_7Ag(P_2O_7)_2$ невысока (порядка $K_н = 10^{-3}$), но несмотря на это комплекс устойчиво работает в щелочной области при pH 9—10 и позволяет получать плотные мелкокристаллические покрытия.

Приготовление электролита несколько осложнено плохой растворимостью пирофосфата серебра в избытке пирофосфата калия по следующей схеме:

$$AgNO_3 + 2K_4P_2O_7 = K_7[Ag(P_2O_7)_2] + KNO_3$$

Для лучшего растворения пирофосфата серебра небольшими порциями добавляют водный раствор аммиака и тогда в растворе будет образовываться смешанный аммиачнопирофосфатный комплекс типа $[Ag(NH_3)_2]_4P_2O_7$. Пирофосфатный электролит обладает невысокой рассеивающей способностью, поэтому сложнопрофилированные детали в нем покрывать нельзя. Стойкость и пирофосфатного, и смешанного комплекса невысока, поэтому изделия из меди и ее сплава требуют предварительного серебрения. Приведенные два состава электролита (2 и 3 в табл. 6) применяются следующим образом: первый, с невысоким содержанием серебра, применяется для покрытия более сложных деталей, для затяжки, для дальнейшего наращивания серебра изделия следует перенести во второй электролит, более скоростной. Пирофосфатный электролит имеет довольно много недостатков, поэтому не нашел себе широкого применения в промышленности. Одним из главных недостатков электролита является дефицитность и высокая стоимость основного компонента электролита — пирофосфата калия. Наиболее доступным из всех нецианистых электролитов является аммиакатносульфосалицилатный электролит серебрения, разработанный Д. С. Исаковой, позволяющий получить высококачественные матовые серебряные покрытия при высоких плотностях тока.

Увеличение концентрации серебра выше 45 г/л не рекомендуется из-за ухудшения качества покрытия; увеличение же концентрации сульфосалициловой кислоты до 120—140 г/л, наоборот, значительно улучшает качество покрытия: сульфосалициловая кислота в этом электролите играет двойную роль. С одной стороны, она является поверхностно-активным соединением и, адсорбируясь на катоде, тормозит разряд ионов серебра, с другой стороны, она принимает участие в создании внешнесферных комплексов серебра, что создает также условия для увеличения поляризации, по этой же причине покрытия серебром в электролите являются хорошими.

Лучшие результаты по стабильности электролита и качеству покрытия были получены при добавлении углекислого аммония. Электролит работает при комнатной температуре, при перемешивании его возможно применение более высоких плотностей тока без

ухудшения качества покрытия. На качество покрытия особенно большое влияние оказывает кислотность раствора

Электролит работает только в щелочной области pH и добавляемые аммиачные соли вводятся для создания буферности, причем присутствие всех трех солей необязательно.

При работе в кислой области осадки серебра получаются грубыми и темными начиная с pH 8,5 и до 10,5 покрытия становятся плотными, мелкокристаллическими, а в отдельных случаях полублестящими. Выбранный электролит может работать при плотности тока 1,2—1,6 А/дм², он стабилен в работе и не вызывает затруднений при приготовлении. К расчетному количеству азотнокислого серебра добавляется сульфосалициловая кислота; выпавший при этом осадок растворяют в возможном наименьшем количестве водного раствора аммиака так, чтобы свободного аммиака в растворе не оставалось, затем вводят все необходимые добавки — и электролит готов к работе. Поскольку электролит работает с растворимыми анодами, то корректировки по серебру не требует. Корректирование раствора заключается в поддержании требуемого pH с помощью аммиака. Электролит обладает высокой рассеивающей способностью. Исследование рассеивающей способности аммиакатносульфосалицилатного электролита показало, что на увеличение ее в основном влияет введение сульфосалициловой кислоты. Сильное влияние этой кислоты можно объяснить значительным повышением катодной поляризации в ее присутствии. Кроме того, было обнаружено, что рассеивающая способность аммиакатно-сульфосалицилатного электролита не зависит от средней катодной плотности тока, что связано с незначительной поляризуемостью катода в рассматриваемом интервале плотностей тока. Наряду со всеми положительными качествами этого электролита необходимо отметить и недостатки: перед покрытием изделия из цветных металлов необходимо защищать подслоем серебра или амальгамы, так как в аммиакатносульфосалицилатном электролите происходит подтравливание основы. При этом надо отметить, что практически все нецианистые электролиты, за исключением синеродистороданистого электролита, требуют подслоя серебра или амальгамирования перед покрытием.

Серебрение в нецианистых электролитах часто тормозится трудностями анодного процесса. Анодные процессы изучены значительно хуже, чем катодные. Наиболее близким по свойствам к цианистому оказался синеродистороданистый электролит, в чистом синеродистом электролите анодный выход по току равен нулю, добавка роданистого калия делает возможным работу в этом электролите со 100 %-ным выходом по току. Причем введение 50 г/л роданида калия повышает плотность тока анодной пассивации до 0,5 А/дм², введение бо́льших количеств роданида приводит к резкому повышению анодной плотности тока (рис. 3). Это говорит о том, что растворение серебра протекает, по-видимому, с образованием роданистого комплекса и при миграции его к катоду происходит обмен аниона CNS^- на CN^- по реакции:

$$Ag + 2KCNS - e = [KAg(CNS)_2]$$

$$KAg(CNS)_2 + 2KCN = [Ag(CN)_2]^- + 2CNS^- + 2K^+ \qquad (2)$$

Таким образом, роданистый калий выступает в роли промежуточного комплексообразователя, который не дает ионам серебра

накапливаться у анода и поэтому пассивации последнего не наступает.

В пирофосфатном электролите, по данным автора, наибольшее влияние на анодный процесс оказывает увеличение концентрации пирофосфата калия и водного раствора аммиака. Увеличение концентрации свободного пирофосфата калия с 50 до 500 г/л повышает предельную плотность анодного тока в два раза (с 0,5 до 1 А/дм^2), но более значительно облегчает анодный процесс увеличение концентрации свободного аммиака; увеличение его с 0 до 40 г/л приводит к возрастанию тока пассивации с 0,8 до 1,6 А/дм^2. При этом резко уменьшается поляризация анода, что говорит об ускорении анодного процесса и растворении его в виде аммиакатных комплексов, которые в глубине раствора переходят в смешанные

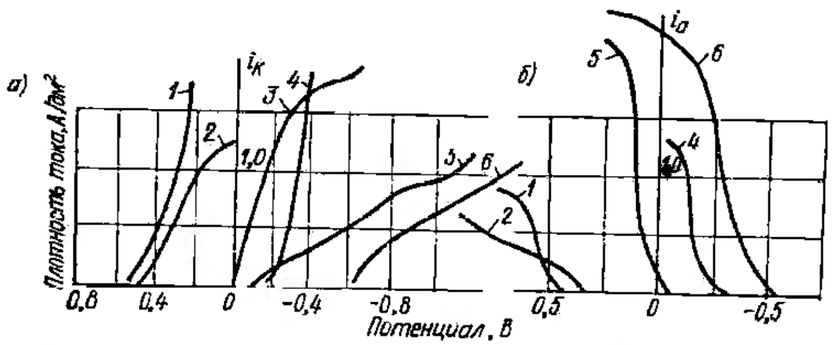

Рис. 3. Катодные (*а*) и анодные (*б*) поляризационные кривые серебра при одинаковом его содержании в электролите:
1 — пирофосфатный; *2* — роданистый; *3* — йодистый; *4* — сивородистородаинстый; *5* — цианистый; *6* — аммиакатносульфосалицилатный

пирофосфатно-аммиакатные. Для нормальной работы анодов необходимо, чтобы анодная плотность тока не превышала 0,6—0,7 А/дм^2. Все остальные факторы практически мало влияют на анодный процесс.

При исследовании анодных зависимостей в йодистом электролите автором было обнаружено, что увеличение концентрации йодистого калия с 250 до 500 г/л повышает ток пассивации в несколько раз (рис. 3, кривая *5*). Это объясняется тем, что при наличии большого избытка йодистого калия пассивная пленка, состоящая из AgJ (который может образовываться на аноде по реакции: $Ag^+ + AgJ_2^- \rightarrow 2AgJ$), будет растворяться в избытке йодистого калия ($AgJ + KJ \rightarrow KAgJ_2$), и пассивации не наступит. Кроме того, избыток йодистого калия обуславливает устойчивость серебряного комплекса, диссоциация его уменьшается, поэтому возможность образования AgJ сдвигается в сторону больших плотностей тока. При повышенных же плотностях тока резко наступает торможение анодного процесса, что, по-видимому, связано с тем, что диффузия отстает от скорости электрохимического процесса. Все остальные факторы мало влияют на анодный процесс.

В аммиакатно-сульфосалицилатном электролите на растворимость анодов наибольшее влияние оказывает присутствие свободного аммиака и тогда аноды растворяются со 100 %-ным анодным выходом по току (рис. 3, кривая *6*).

3. Электролиты блестящего серебрения

Обычно из электролитов серебрения осадки получаются матовые, и последующее полирование вызывает увеличение расходов с потерями серебра и с самим процессом полирования. Избавиться от этих потерь можно только при использовании электролитов блестящего серебрения. Эти электролиты позволяют получать хорошие по качеству образцы, и работать в них надо при более высоких плотностях тока. Механизм образования блестящих покрытий сложен и еще до сих пор не существует единой теории их получения. Блестящие покрытия получаются в основном при использовании различных органических и неорганических добавок.

Ввиду того что цианистые электролиты серебрения являются наиболее распространенными на практике, большое число блескообразующих добавок известно именно для них; их делят на следующие группы: 1) сероуглерод и его производные; 2) неорганические соединения серы; 3) органические соединения серы; 4) соединения селена и теллура; 5) металлы IV и V групп периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

Сероуглерод в качестве блескообразователя известен давно, но из-за его сильной ядовитости практически не применяется в чистом виде. В настоящее время существует ряд производных сероуглерода, которые более устойчивы и дают хорошие результаты при работе. Такими являются соли ксантогенатовой кислоты. Щелочные ксантогенаты образуются действием этилового спирта на сероуглерод в присутствии щелочи:

$$C_2H_5OH + NaOH + CS_2 = S = C \begin{matrix} SNa \\ OC_2H_5 \end{matrix} + H_2O$$

В качестве блескообразователя в цианистые электролиты серебрения добавляют ализариновое масло, которое является продуктом обработки касторового масла серной кислотой. Существует группа блескообразователей, представляющих собой продукт конденсации сероуглерода с кетонами, альдегидами или другими органическими соединениями с двойными или тройными ненасыщенными связями. Полученные продукты конденсации легко растворимы в щелочных растворах.

К неорганическим соединениям серы в качестве блескообразователя может быть отнесен тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$, однако применение его приводит к получению только полублестящих осадков. Добавка формальдегидсульфоксилата натрия и сульфированного продукта конденсации жирных кислот повышает блескообразующий эффект тиосульфата.

Иногда в качестве блескообразователя применяют роданиды, которые дают комплексные соединения с серебром и кроме того они легко разлагаются до сульфидов — этого явления можно избежать, если вместо роданидов применять их соединения, например родановый красный.

Некоторые *органические соединения серы* (типа меркаптана) являются хорошими блескообразователями: например, меркаптобензотиазол или гетероциклические соединения меркаптана.

Известно также, что блескообразователями являются некоторые *соединения селена или теллура*: для увеличения блескообразующего действия этих соединений обычно добавляют соединения серы. В та-

ких электролитах возможно применение более высоких плотностей тока. В качестве соединений селена могут быть использованы следующие: селениды K_2Se, селениты K_2SeO_3 или KCNSe.

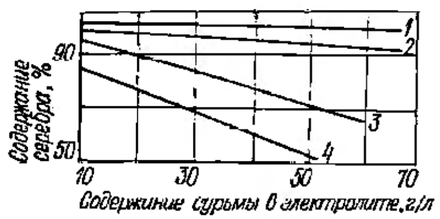

Рис. 4. Зависимость состава покрытия от содержания сурьмы в электролите и плотности тока (А/дм²):
1 — 0,25; *2* — 0,5; *3* — 1,0; *4* — 2,0

Соединения элементов 4-й и 5-й группы периодической системы могут быть во многих случаях блескообразователями, особенно соединения сурьмы и висмута. Причем количество добавляемого металла зависит от содержания серебра в электролите. Содержание же легирующего компонента в покрытии должно быть не больше 1 %. Зависимость состава покрытия от содержания сурьмы в электролите и плотностей тока представлена на рис. 4. Сурьма в этот электролит вводится в виде сурьмяновиннокислого калия. Осадки получаются блестящими.

В качестве блескообразователей могут применяться и другие соединения такие, как органические оксикислоты, аминокислоты, оксиспирты, а также некоторые комплексные ароматические соединения:

Таблица 7. Составы цианистых электролитов блестящего серебрения

Компоненты электролита (г/л) и режимы электролиза	Номер электролита						
	1	2	3	4	5	6	7
Серебро (в пересчете на металл)	35—50	40	30	30	40	28—30	20—45
Калия цианид	100—140	80	30	55	100	18—20	60—90
Калия карбонат	35—49	15	30	—	40	25—30	—
» гидроокись	3—5	18	—	—	1	8—10	—
Блескообразователь	0,15—0,3	—	—	—	—	—	—
Ализариновое масло	0,4—1,5	—	—	—	—	—	—
Родановый красный	—	0,10	—	—	—	—	—
Натрия селенит	—	—	5	—	—	—	—
» тиосульфат	—	—	1	—	—	—	—
Калия нитрат	—	—	—	100	—	—	—
» селенит	—		—	1	1	—	—
Сурьмяно трехокись	—	—	—	—	30	—	—
Триэтаноламин	—	—	—	—	5	—	—
Калийнатрий сурьмяновиннокислый	—	—	—	—	5—10	—	—
Сернистое соль	—	—	—	—	40—50	—	—
3—(β-диэтилпропил-сульфонат натрия	—	—	—	—	—	0,005—0,05	—
Температура, °С	18—20	18—25	18—30	18—20	18—20	18—20	20—25
Плотность тока, А/дм²	0,5—2,0	0,5	0,5	0,5—1,5	0,5—1,5	0,5	0,2—2,5

непасыщенные или насыщенные аминоспирты, которые одновременно могут быть и комплексообразователями. Некоторые примеры цианистых электролитов для получения блестящих покрытий серебром приведены в табл. 7.

Получение блестящих покрытий серебром из нецианистых электролитов значительно менее исследовано, чем для цианистых. Для бесцианистых электролитов известно лишь несколько рецептов. Так, к аммонийнотрилонатному электролиту серебрения рекомендуют вводить добавки ДЦУ — отходы текстильного производства, но известно, что трилонатные электролиты, позволяющие получать блестящие покрытия, малоустойчивы, со временем темнеют и перестают работать. Блестящие покрытия могут быть получены из роданистых электролитов при добавке тиосульфата натрия, селенопентатионата натрия или дитиооксанида, но все эти электролиты нестабильные и не имеют практического значения.

Практический интерес могут представлять пирофосфатные электролиты при совместном введении тиосульфата натрия или селенистой кислоты с тиомочевиной (в результате получаются блестящие осадки), но введение таких добавок вызывает охрупчивание покрытий. Для практического применения имеет значение аммиакатносульфосалицилатный электролит, в который введен этилендиамин в значительных количествах (60—90 мл/л).

Однако такой электролит является токсичным из-за присутствия этилендиамина.

Таблица 8. Выбор смачивателей в аммиакатносульфосалицилатный электролит серебрения (содержание пиперазина 20 г/л)

Смачиватель	Концентрация, г/л	Плотность тока, А/дм²	Внешний вид осадка
Препарат ОС-20	0,5 1,0 1,0	1,5 1,0 1,2	Полублестящий
Этиленгликоль	1,0 1,0 1,0 10,0 20,0 20,0	1,5 1,0 1,2 1,0 1,2 1,5	Блестящий
Диэтиленгликоль	0,5 0,5 1,0 1,0 10,0	1,5 1,5 1,0 1,5 1,5	
Тетраэтиленгликоль	1,0 1,0 10,0	1,0 1,5 1,5	

Для аммиакатносульфосалицилатного электролита был предложен новый блескообразователь, который, являясь нетоксичным веществом, позволяет получать зеркально блестящие покрытия серебром [а. с. 588262 (СССР)]. Таким веществом оказался пиперазин и его производные, например 1,4-ди(1-пиперазин)этан; оба эти соединения относятся к гетероциклическим аминам. При введении этих добавок в электролит покрытие получается гладкое, полублестящее или блестящее и электролит при этом остается стабильным. Для устранения питтинга, который время от времени появляется на блестящей поверхности, был произведен выбор смачивателей (табл. 8). Из таблицы видно, что в качестве смачивателя можно использовать любое из предложенных веществ. Совместное действие блескообразователя и смачивателя связано с тем, что, адсорбируясь на поверхности электрода, они замедляют скорость роста отдельных граней кристаллов. При этом наибольшим блеском обладали образцы, полученные при введении в электролит этиленгликоля или диэтиленгликоля в количестве 1—10 мл/л при содержании пиперазина 20 г/л. Эти сочетания и были взяты за комплексную добавку. Примеры состава электролитов блестящего серебрения приведены в табл. 9.

Таблица 9. Состав аммиакатносульфосалицилатных электролитов серебрения

Компоненты электролита	Номер электролита		
	1	2	3
Серебро азотнокислое (в пересчете на металл)	30	30	30
Сульфосалициловая кислота	110	110	110
Аммоний углекислый	20	20	20
Пиперазин	20	20	20
Этиленгликоль	—	1	—
Диэтиленгликоль	—	-	10

Примечание. Перемешивание — механическое, pH электролита 9,0—9,2, плотность тока 1,5 А/дм², температура электролита 20 °С.

Приведенные электролиты стабильны в работе, повторное корректирование их производилось после полной потери блеска. Кислотность электролита измерялась после трех-четырех электролизов и больших отклонений значений pH от заданного не наблюдалось. После полной потери блеска было произведено корректирование электролита по основному блескообразователю — пиперазину.

4. Физико-химические свойства покрытий серебром

Практически все свойства гальванических осадков определяются их структурой. Поскольку серебро осаждается из комплексных электролитов, то покрытия получаются микрокристаллическими, а из электролитов с блескообразующими добавками покрытия получаются к тому же текстурированными.

Микротвердость. Электролитические осадки металлов в большинстве случаев имеют значительно большую микротвердость, чем полученные из расплава, а покрытия, полученные из комплексного электролита — еще более высокую. Микротвердость катаного серебра составляет 300—500 МПа, в то время как микротвердость покрытий, полученных из цианистого электролита, находится в пределах 900—1100 МПа. Микротвердость серебряных покрытий, полученных из электролитов с блескообразующими добавками, может быть 1300—2400 МПа. При нагревании осадков серебра микротвердость снижается вследствие рекристаллизации, которая заканчивается при 600 °С. Это так называемый ускоренный метод старения. Естественному старению подвержены все осадки серебра, полученные электролитическим способом, вследствие увеличения зерна и постепенного снижения микротвердости; причем снижение идет интенсивно в первый месяц, затем замедляется и через полгода максимально стабилизируется. Так, микротвердость блестящих серебряных покрытий из аммиакатносульфосалицилатного электролита через полгода уменьшилась с 2400 МПа до 1900 МПа. Стабилизировать микротвердость в процессе старения можно легированием его небольшими присадками неблагородных металлов, как из цианистых электролитов, так и из нецианистых электролитов. Такие добавки, как никель, кобальт, сурьма, висмут, дают возможность повысить и стабилизировать микротвердость, как это видно из рис. 5.

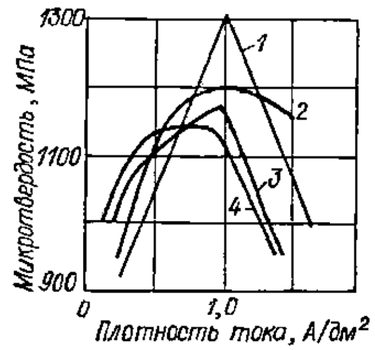

Рис 5. Влияние плотности тока и различного содержания никеля (г/л) в цианистом электролите на микротвердость серебра:
1 — 0,5; *2* — 1,0; *3* — 2,0; *4* — 7,0

На микротвердость кроме блескообразующих добавок большое влияние оказывает плотность тока (рис. 5) и температура. Увеличение плотности тока повышает катодную поляризацию, а увеличение температуры снижает ее и тем самым снижает микротвердость

Интересно отметить, что микротвердость, по данным некоторых авторов, снижается после полирования. Е. Рауб замечает, что на твердые осадки серебра полирование не оказывает влияния, а микротвердость мягких осадков изменяется значительно.

Износостойкость. Износостойкость серебряных покрытий, очень невелика, так как известно, что серебро — чрезвычайно мягкий металл. При оценке ее износ серебряного покрытия толщиной 5 мкм принимают за эталон (за 1), обычно оно истирается за 1,5—2 ч, причем чистому серебру при изнашивании свойственно еще одно неприятное свойство: при истирании металл переносится с одного места на другое, «скатывается», что при покрытии контактов является чрезвычайно вредным явлением. Бороться с этим явлением и вообще уменьшить износ серебра можно легированием его различными металлами; получаемые при этом механические свойства представлены в табл. 10.

Таблица 10. Микротвердость и износостойкость серебряных покрытий, легированных различными металлами ($\delta = 5$ мкм)

Состав покрытия	Массовая доля легирующих компонентов, %	Микротвердость МПа	Износостойкость
Ag	0	900	1
Ag Sb	Следы	950	2
Ag Sb	0,5	1180	4
Ag—Sb	1,4	1170	9
Ag–Cd	15	1800	10
Ag—Pd	1,0	1250	2
Ag—Pd	4,0	1570	4
Ag—Ni	1,5	1200	5
Ag –Ni	3,5	1300	20
Ag –Co	1,0	1050	3
Ag Co	7,3	1250	23
Ag Bi	1,5	1900	4
Ag –Sn	4,0	1800	7
Ag –Ga	5,0	1500	4
Ag (блестящее)	0	2400	4

Внутренние напряжения покрытий. Внутренние напряжения серебряных покрытий обусловлены целым рядом причин, в первую очередь условиями осаждения, а также различными добавками, которые в последнее время все чаще применяются в гальванической практике. Так, в цианистых электролитах возникают в основном напряжения растяжения, причем между внутренними напряжениями и другими механическими свойствами существует определенная взаимосвязь. Кроме того, внутренние напряжения оказывают большое влияние на прочность сцепления осадка с основой: при наличии значительных напряжений растяжения может происходить отслаивание осадка. В напряженных покрытиях даже при хорошем сцеплении могут образовываться трещины, что приводит к ухудшению электрических характеристик покрытия. Внутренние напряжения покрытий, полученных из электролитов с блескообразующими добавками, значительно больше, чем у покрытий без них, поэтому обычно комплекс добавок подбирают таким образом, чтобы возникающие напряжения от одной добавки уничтожались напряжениями другого рода от второй добавки. Так, например, в аммиакатно-сульфосалицилатном электролите добавка пиперазина вызывает напряжения растяжения и при ее увеличении может произойти растрескивание покрытия, при совместном действии пиперазина и этилендиамина наблюдается переход напряжений растяжения в напряжения сжатия.

Электрические свойства. Серебро — самый электропроводный из металлов, и это его свойство обусловливает его применение при покрытии проводящих частей деталей, особенно при покрытии деталей, в высокочастотной технике и волноводов. Удельное и переходное электрические сопротивления у блестящих и твердых осадков выше. Удельное и переходное электрические сопротивления являются структурочувствительными свойствами, как и микротвердость и поэтому они сильно зависят от режима процесса, а также от включений поверхностно-активных веществ в покрытия, значительно при этом повышаясь

Как видно из табл. 11, значения сопротивлений для многих легированных осадков значительно выше, чем у чистого серебра, но во многих случаях целесообразно идти на некоторое ухудшение электрических характеристик, чтобы выиграть в микротвердости и износостойкости.

Серебро белый металл с высокой отражательной способностью, причем из большинства электролитов покрытия получаются матовыми и для придания блеска их надо полировать. Покрытия, получаемые из электролитов с блескообразующими добавками, имеют высокую степень отражения (97—98 %), правда, благодаря возникновению на поверхности тонких сульфидных слоев отражательная способность быстро падает.

Химические свойства. Серебро обладает высокой химической стойкостью, благодаря этому его применяют в химическом машиностроении, при производстве лекарственных препаратов и в пищевой промышленности. Благодаря своему высокому потенциалу (+0,799 В) оно растворяется только в кислотах, содержащих окислители (в HNO_3, а также в горячей H_2SO_4). Соляная кислота практически не действует на серебро, значительно большее влияние оказывает хлорид аммония NH_4Cl. В большинстве органических кислот серебро устойчиво, так же как и в щелочах. На воздухе поверхность серебра покрыта окисной пленкой. На матовых серебряных покрытиях образуются окисные и сульфидные пленки, к тому же при толщине покрытия 20 мкм они пористы. На поверхности блестящих покрытий реже образуются окисные и сульфидные пленки, к тому же они значительно менее пористы (при 5 мкм не имеют пор) — табл. 12.

Таблица 11. Электрические характеристики серебра, легированного различными металлами

Состав покрытия	Массовая доля легирующей добавки, %	Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	Переходное электрическое сопротивление при силе тока 50 мА и нагрузке (Н)	
			0,10	0,50
Ag (матовое)	0	0,0153	0,0015	0,0014
Ag (блестящее)	0	0,0200	—	0,0019
Ag — Sb	0,5	0,0350	0,0040	0,0024
Ag — Sb	2,0	0,330	0,0062	0,004
Ag — Pd	1,0	—	0,0020	0,0016
Ag — Pd	4,0	0,0470	0,0026	0,0023
Ag — Ni	1,5	0,0190	0,0032	0,0029
Ag — Ni	3,5	0,2000	0,0039	—
Ag — Co	1,0	0,0239	0,0027	0,0022
Ag — Co	7,3	0,0450	0,0046	0,0037
Ag — Bi	1,5	0,0165	0,0038	0,0014
Ag — Sn	4,0	0,1500	0,0039	0,0025
Ag — Ga	5,0	0,3000	0,0033	0,0016

Таблица 12. Пористость серебряных покрытий

Концентрация пиперазина, г/л	Толщина покрытия, мкм	Пористость при катодной плотности тока, А/дм²		
		0,8	1,5	1,8
0	5 10 15 20	Многочисленные поры		
0	30 40	Единичные поры Без пор		
10	5 15	Единичные поры Без пор		
20	5 10	Единичные поры Без пор		

Для получения большей химической стойкости выгоднее получать блестящие серебряные покрытия.

В парах серы и ее соединений, особенно в присутствии влаги, серебро неустойчиво, на его поверхности образуются тонкие радужные пленки, которые по мере утолщения превращаются в коричневые, а затем и в черные покрытия. Для очистки поверхности серебра применяют различные химические, механические и электрохимические методы. Один из простых способов очистки заключается в легком полировании поверхности из следующей смеси: 40 г мыльной стружки, 60 г карбоната аммония, 100 г кизельгура (инфузорной земли), 60 г кремнистого мела ($CaSiO_3$) и 1 л воды.

Из химических методов надо отметить следующие.

Обработка поверхности в горячем щелочном растворе: в 10 %-ный раствор соды погружают изделия вместе с кусочками алюминия, выделяющийся при этом водород восстанавливает сульфид серебра.

Другой метод основан на том, что сульфид серебра растворяется тиомочевиной в присутствии минеральных кислот по следующему уравнению:

$$Ag_2S + 2(H)^+ + nH_2NCSNH_2 = 2AgH_2NCSNH_2n + H_2S$$

Состав раствора следующий: 80 г тиомочевины, 10 г серной кислоты, до 1 л воды. При pH 0,5 реакция протекает очень быстро.

Сульфидные пленки обладают хорошей электропроводностью, но значительно мешают пайке изделий, так как существующие флюсы не растворяют этих пленок, поэтому посеребренные изделия под пайку необходимо защищать, например, с помощью полиуретанового лака. Разница в паяемости блестящих, твердых серебряных покрытий и обычных матовых не обнаружена.

5. Технологический процесс серебрения латунных и медных изделий

Серебрению подвергаются в основном изделия из меди или ее сплавов, а если необходимо серебрить изделия из других металлов

(стали, сплавы ЦАМ или др.), то их перед серебрением подвергают электролитическому меднению. Схема серебрения следующая.

1. Если детали после полирования, то необходима промывка их в органическом растворителе и затем сушка.
2. Монтаж деталей на приспособление. Приспособление лучше изготавливать из титана, нерабочие участки изолировать фторопластом, полиэтиленом, винипластом или перхлорвиниловой эмалью.
3. Катодное обезжиривание в щелочных электролитах обычно применяемых составов (например, щелочь — 20 г/л, а сода и тринатрийфосфат по 40 г/л) при температуре 60—70° С и плотности тока 5 -10 А/дм², продолжительность 2—3 мин.
4. Промывка в горячей и холодной воде.
5. Химическое активирование в растворе 10 %-ной серной кислоты для снятия тонких окисных пленок в течение 0,5—1,0 мин.
6. Промывка в холодной воде.
7. Амальгамирование или предварительное серебрение в сильно разбавленном электролите серебрения. Эти операции необходимы для предотвращения контактного осаждения серебра в момент загрузки. Для амальгамирования можно применять раствор закисной азотнокислой ртути $HgNO_3$ (10 г/л), подкисленный азотной кислотой. Выдержка изделия в течение 0,1 ч. Поверхность после амальгамирования должна иметь ровный белый цвет с голубоватым оттенком. Для предварительного серебрения в зависимости от состава основного электролита (г/л) можно применять следующие растворы:

Для цианистого		*Для железистосинеродистого*	
Серебро (в виде цианистого комплекса)	1—1,5	Серебро (в пересчете на металл)	1 2
Медь (в виде цианистого комплекса)	6—7	Калий железистосинеродистый	40 60
Калий цианистый	50—60	Калий роданистый	80 -100

Примечание. Температура в обоих электролитах 18—20° С. Плотность тока в обоих случаях не превышает 0,1—0,2 А/дм², время выдержки 3—5 мин. Аноды — нерастворимые (никель или сталь), аноды и детали завешивают под током.

8. Промывка в холодной воде (уловители).
9. Серебрение основное
10. Промывка в непроточной воде (уловитель 1).
11. Промывка в непроточной холодной воде (уловитель 2)
12. Отделочная обработка (пассивирование, оксидирование)
13. Промывка в холодной воде
14. Промывка в горячей воде
15. Сушка

6. Частные случаи серебрения

К особым случаям серебрения относятся покрытие [illegible]

Серебрение алюминия и его сплавов может быть осуществлено непосредственным осаждением серебра и с применением подслоев (табл. 13). Для этого либо удаляют окисную пленку с поверхности алюминия, либо, наоборот, наращивают ее до значительной толщины

Таблица 13. Электролиты для серебрения алюминия

Компоненты электролита (г/л) и режим электролиза	Электролит		
	1-й предварительный	2-й предварительный	Рабочий
Серебро (в пересчете на металл)	0,7—0,8	4—4,5	24—25
Натрий цианистый (общий)	90—95	65—70	—
» » (свободный)	85—90	60—65	—
Калий » (общий)	—	—	65—70
» » (свободный)	—	—	10—15
Поташ	—	—	40—50
Плотность тока, А/дм^2	1,5—2,5	1,5—2,5	0,5
Выдержка, с	10	10	До заданной толщины

Примечание. Температура электролита 20—25 °С.

Наибольшее распространение нашел цинкатный метод подготовки. Детали перед покрытием серебром подвергают двухкратной цинкатной обработке в растворе следующего состава: 30 г/л окиси цинка и 120 г/л едкого натра. Время первой выдержки 25—30 с второй — 8—10 с, затем производят серебрение последовательно в трех электролитах с последовательно повышающейся концентрацией серебра.

Для непосредственного осаждения серебра на алюминий применяют анодное оксидирование в фосфорнокислом электролите. Это объясняется, по-видимому, тем, что при анодировании в фосфорнокислом растворе поры в оксидной пленке большие и достигают размеров $3 \cdot 10^{-4}$ мкм, в то время как в пленках, полученных в сернокислых растворах, они в 3 раза меньше (10^{-4} мкм). Размер пор оказывает существенное влияние на дальнейший процесс электроосаждения серебра и прочность сцепления металла с подложкой. Электролит для анодирования должен содержать 250—500 г/л фосфорной кислоты. Режим оксидирования: температура 20—25 °С, $i_a = 1{,}2 \div 3{,}0$ А/дм^2, время 10—15 мин.

Необходимо отметить, что анодированию в фосфорной кислоте кроме алюминия можно подвергать только сравнительно небольшое число сплавов (Д16-АТ; АМг3М; АМг5В; АМг6; АМц). Это является существенным недостатком этого метода. Казанские исследователи отмечают, что если дополнительно сплавы подвергнуть травлению в 15%-ном растворе соляной кислоты с добавкой фторида натрия (13 г/л), то это позволит увеличить прочность сцепления покрытия с основой.

Для анодирования с непосредственным осаждением покрытия предложены также и другие электролиты. Так, хорошие результаты были получены при использовании алюминия марок АВ000, АД, АД1, АМц и АМг в хромовоборном электролите следующего состава: 30 г/л окиси хрома и 2 г/л борной кислоты.

Режим ванны регулируется напряжением: начальное напряжение 40 В, через 5 мин поднимается до 80 В и поддерживается в течение 5 мин. Температура разная для различных сплавов. При температуре 45 °С можно обработать детали из АВ000, АД, АД1. Для деталей из сплавов АМц и АМг оптимальной является температура 40 °С, для деталей из Д-1, Д-16 — температура 50 °С и напряжение 40—50 В.

Катоды изготовляют из коррозионно-стойкой стали, соотношение катодной и анодной поверхностей 1:2 или 1:3. Толщина пленок при этом достигает 3—4 мкм.

Дальнейшее нанесение покрытий осуществляется в цианистом и кислом электролите меднения, после чего производят серебрение. Причем надо отметить, что первые слои осаждаемого металла могут иметь темный цвет — это объясняется тем, что в порах оксидной пленки осаждаются тонкодисперсные волокна, которые потом срастаются (как бы перебрасывая мостики через пленку), по мере увеличения толщины покрытия светлеют.

Разработанный процесс серебрения алюминиевых сплавов по анодированной поверхности выгодно отличается от других схем, так как наличие анодной пленки препятствует контактному выделению металла, что способствует образованию прочносцепленного покрытия, позволяющего наносить серебро сразу из рабочего раствора, минуя предварительное. Климатические испытания таких покрытий показали, что они лучше противостоят коррозии, чем образцы с цинкатной обработкой и лучше паяются припоями типа ПОС-40, ПОС 60.

Для защиты стыков алюминиевых шин рекомендуется следующая технология: глубокое травление в 10%-ном растворе NaOH, осветление в 20%-ном растворе азотной кислоты, никелирование алюминия в растворе хлористого никеля, подкисленного соляной кислотой при $i_к = 1{,}5$ А/дм^2 и серебрение.

Непосредственное серебрение магниевых сплавов не дает хороших результатов, поэтому некоторые исследователи рекомендуют следующую технологию. Сначала производят дробеструйную обработку, травление в течение 2 с, затем цинкатную обработку, после чего наносят слой меди, а затем уже серебрят последовательно в двух электролитах с увеличивающимся содержанием серебра.

Д. В. Натвик рекомендует нанесение серебра на магний, бериллий, алюминий по следующей схеме: тщательная очистка изделий, травление в 10%-ном растворе азотной кислоты с наложением переменного тока, нанесение тонкого слоя цинка с целью предохранения поверхности от пассивации (оно осуществляется из раствора гексаметафосфата цинка при температуре 50 °С и $i_к = 5 \div 6$ А/дм^2, pH раствора меньше 8) нанесение второго слоя производят в растворе, состоящем из 80 г/л пирофосфата цинка, 300 г/л пирофосфата калия, 15 г/л лимоннокислого калия, pH раствора 10—11 $i_к = 2{,}3$ А/дм^2; серебрение из стандартного электролита.

По патентным данным, на магний рекомендуется контактно наносить слой цинка из следующего раствора: 100 г/л пирофосфата натрия, 40 г/л сернокислого цинка, 10 г/л фтористого калия, 5 г/л углекислого калия. Кислотность раствора составляет 10,2, время выдержки — 5 мин. Затем производят серебрение из цианистого электролита с добавкой 5—10 г/л фторида щелочного металла.

Серебрение титана и его сплавов производят по следующей схеме: детали подвергают обработке наждачным полотном, затем обезжиривают венской известью, промывают в горячей и холодной

воде и травят в растворе следующего состава (мл/л) при режиме работы:

Азотная кислота (плотность 1,4 г/см³)	150—180
Плавиковая кислота 40 %-ная	10—25
Температура, °С	15—25
Выдержка, мин	1

В результате металл стравливается на глубину до 2 мкм, после чего производят промывку в холодной воде и активирование в соляной кислоте (плотность 1,19) при 15—25 °С в течение 6—8 с. После этого детали без промывки переносят в электролит никелирования следующего состава при температуре 15—25 °С: 210—250 г/л хлористого никеля и 130—200 г/л соляной кислоты. Затем в течение 3—4 мин детали выдерживают без тока, после чего выдерживают на катоде при $i_к$ 4÷6 А/дм² в течение 4—5 мин, затем следует промывка в холодной воде, предварительное серебрение и основное серебрение.

Для химического травления титана предложен еще один неагрессивный раствор, содержащий 150—250 г/л уксуснокислого аммония и 40—50 г/л бифторида аммония. Изделия, обработанные в этом растворе, перед серебрением рекомендуется меднить в сернокислом или пирофосфатном электролите, причем детали загружают под током и в первоначальный момент сила тока превышает номинальную в два-три раза.

7. Дополнительная обработка серебряных покрытий

Для предохранения поверхности серебра от окисления и образования сернистых пленок, а также для декоративной отделки серебро подвергают дополнительной обработке.

Пленки сульфида серебра при нагревании до 885 °С не разрушаются, не растворяются в кислотах и аммиаке, поэтому трудно удаляются с поверхности серебра. Практически наиболее реальным средством является обработка изделий в концентрированных растворах цианистого калия и растворах тиомочевины (см. с. 24).

Источниками сернистых соединений, вызывающих коррозию серебра, являются применяемые в приборостроении различные материалы: резины марок НК, СКБ, СКН$_д$, 3826 (СКН); пластические массы, компаунды и различные герметизирующие материалы.

К методам защиты серебра от потемнения относятся следующие: 1) покрытие серебра другими благородными металлами; 2) покрытие серебра лаковыми пленками; 3) обработка серебра в хроматных растворах; 4) покрытие серебра окислами металлов.

Покрытие серебра другими благородными металлами можно рекомендовать только в тех случаях, когда не могут быть рекомендованы другие методы. Наиболее экономичным и надежным является покрытие серебра палладием. В особо сложных случаях рекомендуется родирование с толщиной слоя до 1 мкм.

Для чисто декоративных целей можно рекомендовать защиту серебра с помощью *лаковых пленок*, но тогда эти изделия не должны подвергаться механическому или температурному воздействию. Лак может наноситься либо окунанием, либо разбрызгиванием из пульверизатора; в обоих случаях для получения высокого качества лакового покрытия имеет значение вязкость лака. Но даже лучшие

лаковые пленки уменьшают отражательную способность серебряной поверхности.

Хорошо защищают от потускнения и одновременно повышают износостойкость серебра эпоксидные покрытия. Тонкая пленка КПЭЦ, состоящая из 25 %-ной канифоли, 20 %-ного синтетического церезина, 30 %-ного полистирола и 25 %-ной эпоксидной смолы ЭД-6, хорошо защищает серебро от потускнения и не желтеет от времени.

Наиболее простой и дешевой операцией для защиты серебра является пассивирование поверхности в растворах бихроматов. Многие исследователи отмечают, что эта пассивная пленка мало влияет на электрическое сопротивление. Существует *два метода получения хроматных пленок:* химический и электрохимический. При последнем способе посеребренное изделие завешивается в качестве катода в раствор бихромата калия в смеси с карбонатом. При химическом пассивировании используется хромовая кислота или растворимая соль шестивалентного хрома $K_2Cr_2O_7$. При этом методе хроматная пленка хорошо сцеплена с основным металлом, но зато электрохимическим методом можно получить более толстые пленки. На качество этих пленок влияет концентрация хрома, pH раствора и режим процесса: температура, плотность тока и перемешивание. Поверхность изделия перед хроматированием должна быть активирована в кислоте или в щелочи. Полученная пленка, по данным многих авторов, не увеличивает переходного сопротивления и не препятствует пайке изделий.

Хроматную пленку можно получить из электролита следующего состава (г/л) при режиме работы:

Калий хромовокислый	100—150
Натрий углекислый	1—2
pH электролита	8—9
Температура, °С	18—25

При плотности тока 1 А/дм² продолжительность обработки 35 мин, при плотности тока 3 А/дм² продолжительность можно уменьшить до 20 мин. После обработки детали промывают, сушат при температуре 60—70° С, в результате этих операций пленка становится плотной, прочной, эластичной и хорошо защищает от потемнения. Для химической обработки предложено обрабатывать изделия в 1 %-ном растворе $K_2Cr_2O_7$. Детали выдерживают в этом растворе в течение 20 мин при температуре 18—25°С при перемешивании, pH раствора поддерживается в пределах 3,0—4,5, корректирование pH производят хромовым ангидридом.

Для защиты серебра от потускнения предлагают также осаждение бесцветных прозрачных *пленок окислов металлов* 3-, 4- и 5-й групп периодической системы. Пленки получаются при катодной обработке изделий в растворах хлоридов, сульфатов или нитратов бериллия, титана, тория, циркония и других металлов. Наибольшее распространение получил сульфат бериллия. При электролизе происходит электрофоретическое осаждение на катоде окиси бериллия. Раствор содержит 3,4 г сульфата бериллия и 5 г борной кислоты, pH поддерживается в пределах 5,5—5,9 добавлением аммиака. Вне этих пределов pH работать нельзя, так как пленки не образуются. Катодная плотность тока применяется в пределах 5—10 мА/дм², время обработки 4—6 мин; аноды состоят из 95 %-ного свинца и 5 %-ного олова. Полученная пленка должна быть

высушена и подвергнута термической обработке при температуре 275—300 С. Такая обработка дегидратирует пленку и делает ее устойчивой. Толщина пленки при этом остается 2—4 мкм. Пленка прозрачная, бесцветная, но с трудом поддается пайке.

В тех случаях, когда внешний вид не играет роли, можно не прибегать к защите серебра, так как получающаяся в естественных условиях пленка чрезвычайно тонка (до 0,01 мкм) и хрупка и такая толщина не может повлиять на электрические характеристики. Образование пленки сернистого серебра происходит неравномерно и поверхность серебра приобретает грязный, неторговый вид, поэтому во многих случаях предпочитают заранее провести оксидирование серебра в водном растворе сернистых соединений.

Толщина получающейся при этом пленки 1 мкм, окрашена она в черный цвет, прочно сцеплена с основой и не стирается даже при крацевании. Серебряные детали завешиваются в качестве анода, катодом при этом служат пластины из коррозионно стойкой стали.

Состав раствора (г/л) для получения такой пленки и режим процесса следующие:

Натрий сернистый	25—30
Натрий серноватистокислый (тиосульфат)	15—20
Кислота серная	3—5
Ацетон	3—5
Плотность тока, А/дм²	0,05—0,2
Продолжительность обработки, мин	3—5

Защитное действие различных покрытий приведено в табл. 14.

Таблица 14. Устойчивость серебряных покрытий против действия сероводорода

Метод обработки поверхности	Коррозионная стойкость, ч									
	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Покрытие пленкой 0,5 мкм палладия	—/к	—/к	кт/к	кт/к	кт/к	ке/к	ке/к	ке/к	ке/к	ке/к
Электрохимическое хроматирование	—/—	—/к	—/к	—/к	—/к	—/к	—/к	—/к	кф/к	кф/к
Пассивирование в бихромате калия	—/—	—/—	—/—	—/—	—/—	—/—	—/—	—/—	—/—	—/—

Примечание. В числителе — коррозионная стойкость против действия сероводорода, в знаменателе — чувствительность к давлению пальцев — — нечувствителен к коррозии; к — коррозия, кф — коррозионные пятна, кт — точечная коррозия; ке — равномерная коррозия по всей поверхности.

8. Улавливание серебра из отработанных электролитов и учет его в технологическом процессе

Для полного учета серебра необходимо учитывать серебро и на забракованных деталях. Снять серебро можно следующим способом: химическое растворение забракованных покрытий на меди производят в подогретой до 80 °С смеси серной и азотной кислот, взятых в соотношении 19 : 1,2. Более полное удаление серебра с забракованных изделий производят в электролите, состоящем из раствора цианистого калия с концентрацией 50—70 г/л, завешивая деталь в качестве анода, катодом служат угольные или графитовые пластины. Из этого раствора серебро можно извлечь путем восстановления его эквивалентным количеством цинковой пыли или стружки. Можно также извлечь серебро путем осторожного подкисления электролита малыми дозами соляной кислоты. Операция чрезвычайно опасна и ее надо проводить в вытяжном шкафу и только высококвалифицированным исполнителям. Аналогичным путем извлекают серебро из отработанных ванн серебрения, как указывается в инструкции № 66—53 от 28.11.53 г. треста «Вторцветмет» по предварительной обработке отходов, содержащих драгоценные металлы.

Серебро осаждается в виде белого творожистого осадка хлористого серебра, которому дают отстояться не менее суток; затем делают проверку на полноту осаждения серебра, добавляя соляную кислоту к отфильтрованной пробе раствора. Осадок хлористого серебра фильтруют через плотную бязевую ткань, промывают и сушат при 105—120° С.

Извлечение серебра из промывных непроточных ванн, которые служат для улавливания, можно производить выпариванием воды и извлечением серебра с помощью соляной кислоты, как указано выше. Возможно извлечение серебра путем фильтрования раствора через колонки, заполненные ионообменными смолами, которые адсорбируют серебро; затем смолу сжигают, а серебро извлекают из огарка азотной кислотой с последующим осаждением в виде хлорида.

Расход, хранение и сдачу остатков серебра производят в соответствии с инструкцией Министерства финансов СССР от 30.11.53 г № 1861 «О порядке получения, расходования, учета и хранения драгоценных металлов и алмазов на предприятиях и учреждениях»

II. ЗОЛОЧЕНИЕ

Электролиты, применяемые в гальванотехнике для осаждения золота, можно разбить на две основные группы: цианистые и нецианистые, причем вторая группа электролитов находится в стадии разработки и пока практического применения не имеет. Цианистые электролиты, в свою очередь, делятся на три подгруппы: щелочные, нейтральные и кислые.

1. Составы цианистых электролитов золочения

Щелочные электролиты работают при pH 11—11.5, температуре 55—65 °С и содержат 0,5—15 г/л золота, 15—90 г/л свободного цианистого калия и 50—100 г/л электропроводящей добавки.

В щелочных электролитах золото находится в виде цианистого одновалентного комплекса $K[Au(CN)_2]$. Осадки, получаемые из щелочных цианистых электролитов, обычно матовые.

Для получения осадков большой толщины необходима повышенная концентрация золота (8—12 г/л) и свободного цианида (70—90 г/л); электролиз должен проводиться при повышенных температурах (80—90° С) и энергичном перемешивании, при этом плотность тока достигает 10 А/дм^2. Недостатком щелочных цианистых электролитов является накопление карбонатов, которые нужно периодически удалять. К преимуществам щелочных электролитов относится возможность получения осадков большой чистоты, особенно в том случае, если электролит свежеприготовлен и концентрация свободного цианида достаточно высока (30—90 г/л), так как примеси неблагородных металлов при больших концентрациях цианида не соосаждаются. Щелочные электролиты могут работать с растворимыми анодами, потому что имеют высокое содержание свободного цианида.

Нейтральные цианистые электролиты имеют pH 6,5—7,5, содержание свободного цианида в них невелико (1—2 г/л). Для получения осадков золота большой чистоты нейтральная ванна используется мало, так как при таком содержании цианистого калия возможно включение в осадок неблагородных металлов, которые могут накапливаться в электролите при работе. Нейтральные электролиты обычно широко используются при покрытии сплавами золото — медь для получения блестящих осадков толщиной до 20 мкм и более. Кислотность этих электролитов поддерживается добавлением фосфорной кислоты. В этих электролитах золото находится в виде одновалентного дицианаурата $K[Au(CN)_2]$. Работа в них проводится с нерастворимыми анодами. Эти электролиты более производительны, так как выход по току в них близок к 100 %, в то время как у щелочных всего 70—80 %. В нейтральных электролитах можно получать более толстые покрытия без промежуточного крацевания. Недостатком нейтральных электролитов является их нестабильность.

Кислые электролиты, имеющие распространение в настоящее время, обычно работают при pH 3—6. Из этих растворов получаются блестящие осадки, особенно при добавке таких металлов, как никель, кобальт, цинк, олово и др. Кислотность в них поддерживается с помощью органических кислот (лимонной, винной, щавелевой и др.). Свободного цианида в электролите нет. Золочение в таких ваннах возможно ввиду того, что цианистый комплекс трехвалентного золота очень прочный и не разрушается при названных значениях pH.

Кислые электролиты, как и нейтральные, работают с нерастворимыми анодами. В кислых растворах значительно более низкий выход по току (30—40 %). Это связано в основном с тем, что они работают при низких температурах (20—25° С) и повышенных плотностях тока, что является их основным преимуществом. Покрытия, полученные из нейтральных и кислых электролитов, менее пористы, но зато более хрупки. Недостатком их является низкая рассеивающая способность по сравнению со щелочными (рис. 6).

Золото в цианистых электролитах, как уже говорилось выше, может находиться в виде двух комплексов: одновалентного $[Au(CN)_2]^-$ и трехвалентного $[Au(CN)_4]^-$. В обычных щелочных цианистых электролитах золото находится в основном в одновалентной форме, хотя при химическом приготовлении может обра-

зоваться небольшое количество и трехвалентного комплекса, но только при анодном растворении золото переходит в раствор в виде одновалентного комплекса.

Определение катодных выходов по току при электроосаждении золота показало, что при малых плотностях тока выход по току составляет 10—60 %, при увеличении плотности тока он достигает 100 %, а когда наблюдается выделение водорода, он снова падает, что уже вполне закономерно. Так как в электролите не было трехвалентного золота, то низкий выход по току при малых плотностях тока не может быть связан с его восстановлением. По всей

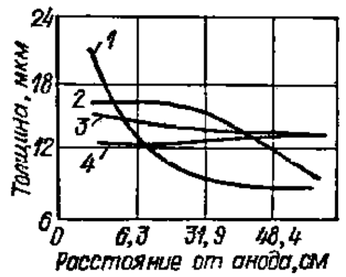

Рис. 6. Распределение золота на различно удаленных от анода катодах:
1 — в кислом электролите; *2, 3, 4* — в щелочном электролите при плотности тока 0,4; 0,2 и 0,1 А/дм^2

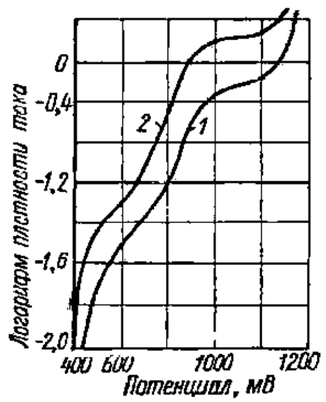

Рис. 7. Поляризационные кривые золота (г/л) в щелочном цианистом электролите:
1 17; *2* — 30

видимости низкий выход по току может быть обусловлен реакцией ионизации металла по уравнениям:

$$2Au + 4KCN + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2K[Au(CN)_2] + H_2O_2 + 2KOH$$
$$2Au + 4KCN + H_2O_2 = 2K[Au(CN)_2] + 2KOH$$

Опытным путем было определено, что в растворе, с содержанием 30 г/л Au и 4,3 г/л KCN (своб.) при отсутствии поляризации золотой электрод растворяется со скоростью $1 \cdot 10^{-3}$ г/см^2, причем концентрация цианистого калия не влияет на скорость растворения. Поляризационная кривая электроосаждения золота (рис. 7) имеет две площадки предельного тока, которые, как было выяснено, имеют диффузионный характер. Подтверждением этому служат результаты измерения стационарных потенциалов золотого электрода при различных содержаниях цианистого калия. Считая, что реакция, определяющая потенциал электрода, следующая:

$$[Au(CN)_2]^- = AuCN + (CN)^-$$
$$AuCN = Au^+ + (CN)^-$$

произвели расчет изменения потенциала в зависимости от изменения концентрации KCN, при этом оказалось, что экспериментальные значения потенциала тем ближе к расчетным, чем выше концентрация свободного KCN в растворе. Таким образом на основа-

ии всех исследовании катодный процесс на различных участках поляризационной кривой объясняется так: на первых двух участках кривой (рис. 7) при потенциале 0,4—0,6 В в элементарном разряде участвуют соединения типа AuCN или $Au_2(CN)_2$. На 3-м и 4-м участках при потенциале 0,7—0,9 В процесс осуществляется при разряде анионов $[Au(CN)_2]^-$. На 5-м участке протекает процесс выделения водорода и разряд $[Au(CN)_2]^-$ на предельном токе. Под действием большого электрического поля в двойном слое у катода происходит адсорбция аниона $[Au(CN)_2]^-$ положительным концом к катоду и, таким образом, облегчается его разряд.

$$[Au(CN)_2]^- + e = [Au(CN)_2]^{2-}$$

$$[Au(CN)_2]^{2-} = Au + 2(CN)^-$$

Трехвалентный комплекс золота при электроосаждении изучен значительно меньше, чем одновалентный. Так, А. Кнодлер исследовал выход по току в цианистых электролитах, содержащих трехвалентный комплекс золота. Данные помещены в табл. 15.

Таблица 15. Выход по току в цианистых электролитах, содержащих трехвалентный комплекс

Температура электролита, °С	Плотность тока, А/дм²	pH электролита					
		без K_2SO_3			2 г/л K_2SO_3		
		11,9	11,9*	8,0	11,9	11,9*	8,0
20	0,2	68,6	257	67,3	83,2	230	116
	0,4	75,9	240	68,5	93,1	212	102
	0,6	83,2	155	77,8	90,2	146	107
	0,8	82,9	112	71,8	89,0	94,8	88,7
50	0,2	63,7	231	69,8	110	202	167
	0,4	79,0	267	79,5	127	238	146
	0,6	84,6	235	80,0	124	228	127
	0,8	86,6	171	83,2	121	166	121
70	0,2	121	258	67,3	195	189	191
	0,4	124	272	79,5	208	240	146
	0,6	121	200	81,6	190	231	126
	0,8	117	269	84,4	169	170	110

* Электролит кипятился 2 ч. Выход по току рассчитывался для трехвалентного золота

Высокие значения выходов по току (более 100 %) показывают, что на катоде вместе с трехвалентным золотом разрежается и одновалентное. Нагревание в течение 2 ч, а также электролиз при высокой температуре (70 °С) способствует образованию одновалентного золота. Электролит при более низком pH (pH 8) более устойчив к высокой температуре при отсутствии K_2SO_3. Трехвалентный комплекс золота более устойчив при низких pH. Добавка K_2SO_3 увеличивает количество одновалентного комплекса, о чем

и свидетельствует выход по току. При изучении перехода $[Au(CN)_4]^-$ в $[Au(CN)_2]^-$ было обнаружено, что скорость разложения тетрацианаурата в сильной степени зависит от pH. Согласно реакции:

$$[Au(CN)_4]^- = [Au(CN)_2]^- + (CN)_2$$

$$(CN)_2 + 2(OH)^- = (CN)^- + (CNO)^- + H_2O$$

$$[Au(CN)_4]^- + 2(OH)^- = [Au(CN)_2]^- + (CN)^- + (CNO)^- + H_2O$$

скорость ее должна увеличиваться с увеличением концентрации OH^-, что и наблюдается на опыте. В нейтральных и кислых растворах никакого восстановления трехвалентного золота не происходило даже после нагревания. Обнаружено было также, что в присутствии металлического золота и свободного цианида трехвалентный комплекс золота быстро разлагается с образованием одновалентного по реакции:

$$[Au(CN)_4 + 2Au + 2(CN)^- \rightarrow 3[Au(CN)_2]$$

поэтому в электролитах с трехвалентным комплексом золотые аноды применять не следует. Восстановление трехвалентного золота под действием K_2SO_3 будет происходить только в том случае, если ионы CN^- будут уходить из реакции

$$[Au(CN)_4]^- + (SO_3)^{2-} + H_2O \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons [Au(CN)_2]^- + (SO_4)^{2-} + 2(H)^+ + 2(CN)^- \qquad (4)$$

В щелочных электролитах наличие ионов CN^- сдвигает эту реакцию (4) справа налево и восстановления практически не происходит. Восстановление может происходить только в кислых или слабокислых растворах, где свободный цианид существует лишь в небольших количествах в виде малодиссоциированной HCN.

Поляризация выделения золота из кислого и нейтрального электролитов находится в области более положительных потенциалов по сравнению с выделением золота из одновалентных комплексов. При возрастании отрицательного потенциала от 0 до 350 мВ происходит возрастание силы тока, которая затрачивается на процесс восстановления $[Au(CN)_4]^-$ до $[Au(CN)_2]^-$. При дальнейшем сдвиге потенциала в отрицательную сторону начинается выделение золота и резкое падение силы тока из $[Au(CN)_4]^-$

$$[Au(CN)_4]^- + 3e = Au + 4(CN)^- \qquad (5)$$

которая идет с бо́льшим перенапряжением, чем реакция восстановления золота до одновалентного состояния.

Эти исследования позволили выяснить условия существования цианистых комплексов трех- и одновалентного золота, применяемых в настоящее время при электроосаждении золота.

Комплекс трехвалентного золота образуется при медленном добавлении раствора цианистого калия к калиевой или натриевой соли хлорного золота. Комплекс этот устойчив в кислой среде даже при нагревании. Восстановление его до одновалентного происходит при высоких pH и нагревании. В щелочных цианистых электролитах, работающих при высоких температурах (60—70 °С) и высоких pH (11—12), трехвалентное золото может присутствовать только в начальный период их эксплуатации, в дальнейшем происходит его восстановление. Необходимым условием при работе элект-

ролитов на основе $K[Au(CN)_4]$ является применение высоких плотностей тока (1 А/дм^2 и выше), так как при более низких значениях $i_к$ идет процесс восстановления $[Au(CN)_4]^-$, а осаждение золота происходит при более высоком потенциале по реакции (5).

Составы электролитов были классифицированы Е. Паркером по кислотности; они представлены в табл. 16. Электролиты № 1 и

Таблица 16. Основные электролиты золочения

Компоненты электролита	Состав электролита (г/л) для золочения						
	1	2	3	4	5	6	7
Золото в пересчете на металл	2,0	1,0	8,0	4,0	22,0	8,0	15—30,0
Калий цианистый (свободный)	15,0	0,1—15	20,0	30,0	—	—	—
Калия двухзамещенный фосфат	15,0	15,0	20,0	30,0	—	30,0	—
Калий углекислый	—	—	20,0	30,0	—	—	—
Калий железистосинеродистый	—	—	—	—	200,0	—	—
Аммония цитрат	—	—	—	—	200,0	—	25—50,0
pH	11—11,5	10,0—11,5	11,0—11,5	11,0—11,5	—	6,5—7,5	5,0—7,0

№ 2 являются типичными щелочными ваннами золочения, они могут применяться для получения подслоя под толстые покрытия или для осаждения декоративных покрытий золотом.

Электролит № 2 с добавками различных металлов, таких, как никель, кобальт, серебро, медь или кадмий, обычно применяется для покрытия изделий в ювелирной промышленности. Электролит № 3 применяется для толстослойного золочения (до 1 мм); электролит № 1 обычно применяют для ванн колокольного типа. Электролит № 5 — (железистосинеродистый) применяется для скоростного золочения, № 6 и № 7 являются электролитами нейтрального и кислого золочения.

Основными компонентами щелочных электролитов является золото в виде цианистого одновалентного комплекса $K[Au(CN)_2]$ или $Na[Au(CN)_2]$, свободный цианистый калий и двухзамещенные фосфаты, иногда эти электролиты содержат еще карбонат и сульфат калия. Последний добавляется для восстановления трехвалентного золота, которое может присутствовать в свежеприготовленном электролите. Карбонаты и фосфаты играют роль электропроводящих и отчасти буферных добавок. Все добавки к тому же вызывают повышение поляризации при осаждении золота и таким образом способствуют получению мелкокристаллических осадков. Щелочные ванны работают при высоких температурах. Если применять нерастворимые аноды, тогда можно работать и с натриевыми солями, так как при работе с растворимыми анодами на анодах образуется пленка плохорастворимой соли $Na[Au(CN)_2]$. Растворимость золотых комп-

лексов понижается в присутствии свободного цианида и электропроводящих добавок, поэтому применение концентрированных электролитов вызывает необходимость применения калиевых солей даже при работе с нерастворимыми анодами. Содержание золота в электролите в зависимости от назначения может колебаться от 0,5— до 15,0 г/л. Концентрация цианистого калия для получения гладких мелкокристаллических осадков должна соответствовать соотношению концентрации золота и свободного цианида 1 : 20. Золочение в стационарных ваннах во избежание больших потерь золота обычно производится в сравнительно бедных по содержанию золота электролитах. Обычно рекомендуется следующий состав (г/л) и режим процесса:

Золото	2—3
Калий цианистый	10—15
» углекислый	30—50
Плотность тока, А/дм^2	0,13—0,14
Температура, °С	60—70

Для получения покрытий большой толщины рекомендуется следующий состав (г/л) и режим процесса:

Дицианаурат калия	15—25
Калий цианистый	8—10
» углекислый	100
Калий едкое	1
Плотность тока, А/дм^2	2—4
Температура, °С	55—60

Режимы в щелочных электролитах золочения значительно ограничены по сравнению с кислыми и нейтральными электролитами. Катодная плотность тока 0,1—1 А/дм^2 в зависимости от концентрации золота. Температура электролита обычно поддерживается 55—70 °С кроме того, желательно механическое перемешивание. Приготовлени щелочных цианистых электролитов заключается в основном в приготовлении одновалентного комплекса золота, который может готовиться следующими методами: 1) анодным растворением; 2) растворением гремучего золота в цианистом калии; 3) непосредственным растворением хлорного золота в цианистом калии.

Первый способ осуществляется с применением пористых керамических диафрагм для разделения катодного и анодного пространства. Диафрагма заполняется католитом — 3 %-ным раствором едкого кали или 6—7 %-ным раствором поташа; катоды — стальные стержни — завешиваются в католит. В анодное пространство заливается анолит — раствор цианистого калия с концентрацией 20—30 г/л. В качестве анодов применяется чистое золото в виде пластин, завернутых в чехлы. Температура анолита должна быть 70 °С, напряжение на ванне 2—8 В в зависимости от сопротивления диафрагм. Анодная плотность тока поддерживается 1—1,5 А/дм^2. При анодном растворении золото переходит в раствор в виде цианистого комплекса $K[Au(CN)_2]$.

Второй способ заключается в растворении гремучего золота в цианистом калии. Гремучее золото получают осаждением из раствора хлорного золота добавлением аммиака. В случае отсутствия хлорного золота последнее может быть получено растворением металлического золота в царской водке и последующим выпариванием

(на водяной бане) полученного раствора. Хлорное золото разбавляют пятикратным количеством воды и переводят в гремучее золото добавлением 25 %-ного аммиака из расчета 10 мл NH_4OH на 1 г Au с последующим нагреванием раствора для удаления избытка аммиака. Осадок гремучего золота состава $[Au(NH_3)_3(OH)_3]$ отстаивают, промывают через фильтр горячей водой (нельзя высушивать, осадок взрывоопасен!) и затем с фильтра переносят в раствор цианистого калия (15—20 г/л), в котором он легко растворяется.

Третий способ — непосредственного растворения хлорного золота заключается в том, что раствор хлорного золота нейтрализуют раствором поташа до прекращения выделения пузырьков CO_2 и в нейтрализованный раствор добавляют цианистый калий из расчета 3—4 г на 1 г золота. Для приготовления электролитов рекомендуется использовать химически чистый цианистый калий; в случае использования цианистого калия его рекомендуется обработать активированным углем и если возможно, прокипятить в течение 1—2 ч, затем отфильтровать, и он готов к употреблению.

Корректирование щелочных цианистых электролитов, благодаря работе с растворимыми анодами не составляет трудностей. Правда, в процессе работы в силу неравенства выходов по току (100 % анодный выход по току, 70—90 % — катодный) происходит накопление золота, но если часть растворимых анодов заменить нерастворимыми (угольными или из коррозионно-стойкой стали), подобрав соотношение площадей так, чтобы количество растворенного золота равнялось осажденному, то состав электролита будет весьма стабилен. Цианистый калий добавляется в ванну ежедневно, по результатам анализа. В электролите золочения, также как и в электролитах серебрения, происходит разложение цианистого калия с образованием карбонатов. Накопление карбонатов в электролитах золочения, как отмечают многие авторы, отрицательно влияет на структуру и внешний вид покрытий. Для удаления избытка карбонатов в качестве осаждающих агентов предлагается цианид бария и кислый фосфат кальция, причем осаждение надо проводить из горячего раствора, с медленным охлаждением и фильтрацией. Сильное влияние на качество покрытия оказывают примеси металлов, которые в процессе работы накапливаются в электролите так, что иногда превышают концентрацию золота. Эти примеси накапливаются в результате растворения основы, причем наличие таких металлов, как свинец, мышьяк или сурьма в количестве больше, чем 1 г/л, вызывает образование темных губчатых осадков. Накопление меди ведет к соосаждению ее с золотом и получению покрытия розового цвета; при покрытии серебра или посеребренных деталей в электролите накапливаются ионы серебра, которые также легко соосаждаются с золотом: при содержании его в покрытии до 5 % оно становится полублестящим и твердым, при большем содержании серебра в покрытии, оно приобретает зеленоватый оттенок. Серебро легко удаляется из ванны проработкой током при $D_к = 0{,}02 \div 0{,}04$ А/дм^2 с энергичным перемешиванием.

В свежеприготовленном электролите золочения наблюдаются отклонения в нормальном течении как в катодном, так и в анодном процессах, особенно выходов по току, поэтому на практике свежеприготовленный раствор обычно разбавляют электролитом, уже работающим в течение некоторого времени. Отмеченные аномалии можно объяснить, если учесть, что при приготовлении золотого электролита, за исключением способа анодного растворения всегда

может образоваться некоторое количество трехвалентного комплекса золота, поэтому катодный выход по току будет ниже, так как часть тока будет расходоваться на его восстановление. Анодный выход по току также будет выше, так как на аноде может протекать реакция химического взаимодействия трехвалентного комплекса золота с металлическим золотом (растворением анода); по мере работы электролита:

$$[Au(CN)_4]^- + 2Au + 2(CN)^- = 3[Au(CN)_2]^-$$

трехвалентный комплекс восстанавливается и процессы на аноде и катоде стабилизируются. Чтобы уменьшить влияние примесей неблагородных металлов (группы железа), рекомендуется повысить концентрацию цианистого калия в электролите до 25 г/л, тогда эти металлы не смогут соосаждаться с золотом. Кроме золочения в стационарных условиях существует способ золочения мелких деталей в колокольной ванне из следующего электролита (г/л) и режим процесса:

Золото (в пересчете на металл)	4
Калий цианистый (свободный)	20—25
Начальная катодная плотность тока, А/дм^2	0,25—0,4
Температура, °С	60—70
Среднее время золочения	1 мкм за 10 мин
Анод	Угольная пластина, помещенная в диафрагму

Электролиз ведут до выработки золота. Перед каждой загрузкой деталей в электролит добавляется необходимое количество золота для осаждения в виде концентрата. Добавка производится в два приема. Электролиз ведут до начала вспенивания (выделения водорода) электролита, затем плотность тока снижают до 0,03—0,05 А/дм^2, что обеспечивает полноту осаждения всего золота. Эта технология практически исключает перерасход золота на детали, и отклонения от заданной толщины не выходят за пределы допустимых границ. Последующее галтование деталей со стальными шариками в растворе мыла производит уплотнение покрытия, и оно приобретает полублестящий вид. Этот метод может применяться для регенерации и утилизации электролитов.

Кислые и нейтральные электролиты кроме основного компонента — комплексной соли золота — обязательно содержат органические кислоты и их соли, а также добавки неблагородных металлов таких, как Ni, Co, Cd, Cu, Zn, Sn и некоторые другие. Состав электролитов и режим электролиза приведены в табл. 17. Практически во всех электролитах допустимая плотность тока, позволяющая работать с высоким выходом по току, зависит от температуры и концентрации золота в электролите (рис. 8). Причем, чем выше температура и концентрация золота, тем выше допустимая плотность тока. Необходимо отметить, что все свойства осадков, полученных из кислых электролитов, а особенно внутренние напряжения, выше, чем из щелочных электролитов.

Приготовление кислых и нейтральных электролитов также имеет свои особенности. Так, комплексный цианид золота, необходимый в электролите для кислых и нейтральных электролитов, готовится путем растворения гремучего золота в цианистом калии или из

Таблица 17. Составы кислых и нейтральных электролитов золочения

Компоненты электролита (г/л) и режим электролиза	Номер электролита			
	1	2	3	4
Калия дицианаурат	1—100	8,0	16,0	2,5—3,5
Аммония вторичный фосфат	5—500	—	—	—
Калия вторичный фосфат	5—500	—	—	—
Натрия цитрат	—	80	135,0	—
Лимонная кислота	—	—	55,0	80—100
Диметилгидразин	—	—	5,0	—
Никель в пересчете на металл	—	—	—	0,2—0,3
pH электролита	5,2—5,8	3,6	4,2	4,0—5,0
Температура, °С	70—75	20	70	70
Плотность тока, А/дм^2	0,5—1,5	1	0,2	0,3—0,4

Примечание. В электролите № 1 при большом содержании золота берутся большие количества фосфатов и поэтому можно работать при повышенной плотности тока.

дицианаурата. Избыток свободного цианида в полученном комплексе не должен быть больше 0,3 г/л, так как иначе наблюдается повышенная напряженность в осадках. Отдельно готовится раствор органической кислоты и нейтрализуется 10 %-ным раствором щелочи до нужного pH. Соли никеля, цинка или других металлов отдельно растворяются в воде и добавляются в нейтрализованный раствор, после этого вводится растворенный комплекс золота. Для электролитов с низким значением pH обязательная нейтрализация органической кислотой перед сливанием всех растворов, так как возможно разложение одновалентного цианистого комплекса золота, поскольку последний стоек только при pH не ниже 3,0. Если полученный электролит имеет pH выше требуемого, то снижение кислотности производится добавкой органической кислоты. Эти электролиты работают с нерастворимыми анодами и поэтому концентрация золота падает; нормальная работа электролита возможна только до содержания золота 1,0—1,5 г/л, после чего осадки становятся матовыми, после корректировки электролита и доведения концентрации золота до 2,5—3,5 г/л электролит начинает работать нормально. При высоком концентрации золота в электролите (выше 5 г/л) получаются напряженные растрескивающиеся осадки. Содержание примесей металлов меняется мало, концентрацию органической кислоты определяют измерением pH, при ее повышении добавляют органическую кислоту в виде концентрированного раствора. После корректировки ванны качество покрытия улучшается.

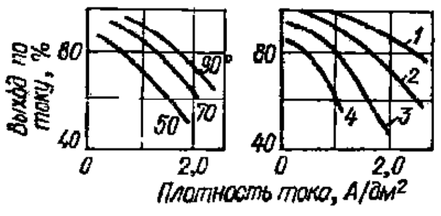

Рис. 8. Влияние плотности тока на выход по току при различной температуре и различной концентрации золота (г/л): *1* — 13,7; *2* — 6,8; *3* — 3,4, *4* — 1,7

2. Нецианистые электролиты золочения

Из бесцианистых (названных так условно) электролитов промышленное применение нашел железистосинеродистый электролит золочения. Готовят этот электролит кипячением хлорного золота с $K_4Fe(CN)_6$ и содой. В электролитах присутствует золото в виде цианистого комплекса, но вопрос о валентности золота до сих пор остается дискуссионным. Роль $K_4Fe(CN)_6$ при приготовлении заключается в том, чтобы перевести малоустойчивый железистосинеродистый комплекс в форму трехвалентного цианистого комплекса. При этом освобождается двухвалентное железо, которое постепенно осаждается, образуя нерастворимые соединения, и состав и цвет осадков зависят от соотношения $K_4Fe(CN)_6$ и $HAuCl_2$ и pH раствора. В зависимости от этого соотношения осадки получаются различных цветов: желтого, коричневого, зеленого или синего. Если добавлено менее 1/3 эквимолярного количества $K_4Fe(CN)_6$, то выпадает желтый осадок $Au_4[Fe(CN)_6]_3$, не растворимый в воде и кислотах,

$$12(AuCl_4)^- + 3[Fe(CN)_6]^{4-} = Au_4[Fe(CN)_6]_3 + 8(AuCl_4)^- + 16(Cl)^-$$

При добавлении щелочи желтый осадок темнеет, образуя по-видимому, окись золота,

$$Au_4[Fe(CN)_6]_3 + 12(OH)^- = 2Au_2O_3 + 3[Fe(CN)_6]^{4-} + 6H_2O$$

но этот же желтый осадок может растворяться в избытке цианистого калия

$$Au_4[Fe(CN)_6]_3 + 16(CN)^- = 4[Au(CN)_4]^- + 3[Fe(CN)_6]^{4-}$$

Если же золотохлористоводородную кислоту кипятят больше, чем с эквимолярным количеством $K_4Fe(CN)_6$, то образуется синий осадок

$$6(AuCl_4)^- + 7[Fe(CN)_6]^{4-} + 4(H)^+ + O_2 = 6[Au(CN)_4]^- + Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 24(Cl)^- + 2H_2O \quad (6)$$

Если же к этому осадку добавить щелочь, то образуется гидроокись железа, а золото в растворе будет находиться в виде трехвалентного цианистого комплекса

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12KOH = 3K_4[Fe(CN)_6] + 4Fe(OH)_3 \quad (7)$$

Все эти процессы ускоряются кипячением.

В зависимости от pH раствора будет иметь место та или иная реакция: если pH < 6 и при избытке $K_4Fe(CN)_6$ образовавшиеся ионы Fe^{3+} по реакции (6) будут образовывать берлинскую лазурь, если pH > 6, то из берлинской лазури по реакции (7) будет образовываться гидрат окиси железа. Из всего вышеприведенного следует, что на каждый моль золота требуется 2/3 моля $K_4Fe(CN)_6$, а избыток его необходим только при работе с растворимыми анодами и при высоких плотностях тока. При работе с нерастворимыми анодами в электролите постепенно накапливается цианистый калий, причем на каждый моль золота выделяется 4 моля KCN

При приготовлении электролита по вышеприведенным реакциям с pH < 6 существование трехвалентного комплекса золота вполне обоснованно, так как при этих значениях pH он устойчив даже при кипячении. Кипячение раствора после его подщелачивания может вызвать разложение трехвалентного комплекса до одновалентного.

В. Л. Хейфец предлагает другое приготовление железистосинеродистого электролита: кипячение в щелочной среде, где трехвалентный комплекс золота существовать не может. Автор предлагает следующую схему реакций:

$$6HAuCl_4 + 18K_4[Fe(CN)_6] = 6H_4[Au(CN)_2] + 2Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 4K_3[Fe(CN)_6] + 24KCl + 36KCN$$

при добавлении соды

$$6H[Au(CN)_2] + 2Fe_4[Fe(CN)_6] + 15Na_2CO_3 + 9H_2O = 6Na[Au(CN)_2] + 15CO_2 + 6Na_4[Fe(CN)_6] + 8Fe(OH)_3$$

Суммарная реакция:

$$6(HAuCl_4) + 18K_4[Fe(CN)_6] + 15Na_2CO_3 + 9H_2O = 6Na[Au(CN)_2] + 4K_3[Fe(CN)_6] + 24KCl + 36KCN + 8Fe(OH)_3 + 6Na_4[Fe(CN)_6] + 15CO_2$$

Из приведенной схемы ясно, что отношение $K_4Fe(CN)_6$ к $HAuCl_4$ составляет 3:1. Исходя из состава электролита, предполагается протекание следующих реакций на катоде:

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + e = [Fe(CN)_6]^{4-},\ \varepsilon_1 = +0{,}36\ В \quad (8)$$

$$[Au(CN)_2]^- + e = Au + 2(CN)^-,\ \varepsilon_2 = -0{,}6\ В \quad (9)$$

$$H_2O + e = 1/2H_2 + OH^-,\ pH = 14,\ \varepsilon_3 = -0{,}826\ В$$

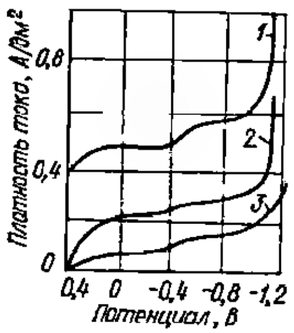

Рис. 9 Кривые катодной поляризации золота в железистосинеродистых электролитах при различной концентрации $K_4Fe(CN)_6$ (г/л).

1 — 15,0; *2* — 5,0; *3* — 1,7

Поляризационные кривые, снятые в этом электролите (рис. 9), имеют две площадки, соответствующие реакциям (8) и (9). В железистосинеродистом электролите низкий выход по току связан с восстановлением $K_3[Fe(CN)_6]$ по реакциям (8) и (9). Увеличение выхода по току в железистосинеродистом электролите возможно при кипячении электролита, при этом уменьшается количество $K_3Fe(CN)_6$, так как в щелочных растворах при 70 °С происходит разложение $K_3Fe(CN)_6$ по схеме:

$$13K_3Fe(CN)_6 + 6H_2O + 9KON = Fe(OH)_3 + 12K_4Fe(CN)_6 + 6NH_3 + 6CO_2$$

Увеличить выход по току и поднять плотность тока позволяет применение реверсирования тока с соотношением катодного и анодного периодов равным 13:1, при этом $i_к$ можно поднять до 1,6 А/дм². Покрытия получаются светлыми, гладкими, имеют повышенную твердость и отражательную способность. Такие же результаты дает наложение асимметричного тока на постоянный. Железистосинеродистые электролиты, применяемые на практике, имеют различные составы в зависимости от содержания в них золота (табл. 18).

Таблица 18. Составы нецианистых электролитов золочения

Компоненты электролита (г/л) и режим электролиза	Номер электролита				
	1	2	3	4	5
Золото хлорное	2,6	50	—	—	—
Золото (в пересчете на металл)	—	—	4,0	25—40	3—5
Калий железистосинеродистый	15,0	200	200	—	—
Натрий углекислый	15,0	50	65	—	—
Калий роданистый	—	—	100	—	—
Сегнетова соль	—	—	60—70	—	—
Натрий хлористый	—	—	—	10—30	—
Серная кислота	—	—	—	10—20	—
Соляная »	—	—	—	20—50	—
Этилендиамин	—	—	—	—	30—90
Аммоний сернокислый	—	—	—	—	10
Натрий сернокислый	—	—	—	—	10
Температура, °С	18—25	70	50—60	70	40
Плотность тока, А/дм²	0,1	4—6	0,2—0,3	до 10	0,8

Добавки в электролит № 3 роданистого калия и сегнетовой соли применяются для осаждения с растворимыми анодами и с применением реверса. Корректирование электролитов, работающих с нерастворимыми анодами, заключается в добавлении концентрата, приготовленного так же как и обычный электролит. Электролит № 4 применяют для получения толстых осадков. Электролит № 5 является этилендиаминовым электролитом, в который золото вводится в виде сульфидного комплекса, причем покрытия получаются зеркально блестящие, но более пористые, чем из цианистого электролита. На практике этот электролит из-за этилендиамина не может быть применен.

3. Электролиты блестящего золочения

До конца выявить роль блескообразователей в процессе золочения до сих пор не удается. Это связано с недостаточностью экспериментальных данных о влиянии различных добавок на кинетику катодного процесса. Анализируя те данные, которые имеются в литературе, можно сделать заключение, что в основном все блескообразующие добавки как органического, так и неорганического происхождения, затрудняют процесс разряда золота. Так, Б. С. Красиков при электроосаждении блестящего сплава золото — медь из электролита, содержащего тиомочевину, обнаружил увеличение катодной поляризации золота. Е. Рауб установил, что этилксантат калия затрудняет процесс разряда золота; такое же торможение процесса наблюдается в присутствии небольших количеств серебра в электролите.

В патентной литературе предложено большое количество составов электролитов блестящего золочения. Некоторые составы приведены в табл. 19.

Большое количество патентов и ссылок имеется на применение в качестве добавки внутрикомплексных соединений, никеля (или кобальта), см. например, электролит № 2 из табл. 19. Из этого электролита при введении 1—5 г/л соединения никеля с аминополикарбоновой кислотой, например нитрилтриуксусной, этилендиаминтетрауксусной и т. п. или их солей, можно получить довольно чистое покрытие, содержащее 99,8 % золота. В приведенном примере используются нерастворимые аноды из коррозионно-стойкой стали, платины. Кислотность pH регулируют органической кислотой того комплекса, который применяют, или алифатическими кислотами с 2—8 атомами углерода, такими, как муравьиная, уксусная, лимонная, винная, молочная, гликолевая или цитраконовая и др. или же смеси этих кислот.

Соли металлов группы железа часто осаждаются вместе с золотом. Для получения чисто золотого покрытия в электролит предлагают вводить щавелевую кислоту, которая регулирует количество соосаждающегося металла. При концентрации щавелевой кислоты в электролите 3,2 г/л соосаждение металлов уменьшается, при концентрации 12,8 г/л полностью подавляется.

В качестве блескообразователя применяются соединения серебра в нейтральных электролитах (электролиты № 1, 3, 4 в табл. 20). Такие электролиты мало чувствительны к присутствию посторонних ионов. Обычно для увеличения электрической проводимости электролита к раствору добавляют соли калия в виде сульфатов, фосфатов, нитратов, цитратов, тартратов, лактатов, бензосульфонатов. Кроме соединений серебра в электролите часто присутствуют и ионы других металлов (никеля, кобальта), правда, покрытия от этого становятся более хрупкими, хотя и более блестящими. В качестве комплексообразователя для серебра используют органические соединения типа этилендиаминтетрауксусной кислоты или амины (пиридин, диэтаноламин и др.). Добавление солей титана делает покрытие более блестящим. Зеркально-блестящими становятся покрытия, когда кроме солей титана еще присутствует селен тогда покрытия приобретают цвет золота.

Особенно хорошие результаты получаются в том случае, когда титан в электролит вводится в виде соединений с органическими веществами типа многоатомных спиртов или алифатических аминоспиртов, сообщающих устойчивость соединениям титана причем чем больше групп OH, тем более устойчиво такое соединение.

Соединения сурьмы также могут служить блескообразующими добавками (например, электролит № 5). Соединения сурьмы вводят вместе с многоатомными спиртами и поверхностно-активными соединениями и тогда получают бледно-желтые зеркально-блестящие покрытия. Сурьма в электролит может вводиться в виде окиси сурьмы, тартрата и других соединений. Многоатомными спиртами могут быть глицерин, сорбит, дизтиленгликоль и др., поверхностно-активными соединением — сульфированное касторовое (глазаринковое) масло.

Блестящие золотые покрытия, не тускнеющие при температуре 190 °С и хорошо паяющиеся, можно получить из электролита, где блескообразователем служит продукт реакции аметонитрила с серебряной солью 5-хлортетразола

Таблица 19. Электролиты блестящего золочения

Компоненты электролитов (г/л) и режим электролиза	Номер электролита									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Золото (в пересчете на металл)	6	—	—	6	—	—	—	—	—	—
Калий дицианаурат	—	5—25	4—20	—	4—32	8	1—100	75	0,25—1,0	4
Калий цианистый	100		—	90	30—120	90	1	—	—	—
Натрия тиосульфат	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Комплексное соединение кобальта и никеля с этилендиаминтетрауксусной кислотой		20 30	—	—	—	—	—	—	—	—
Серебро (в пересчете на металл)	0,12	—	0,025—0,3	3	—	—	—	—	—	—
Калия сульфат			5—100	—	—	—	—	—	—	
Кали едкое		—	—	—	15—45	—			—	—
Сурьма (в пересчете на металл)	—	—	—	—	0,15 1,2	—	—	—	—	—
Многоатомный спирт	—				7,5—45		—	—	—	—
Сульфированное масло, мл/л	—	—	—	—	2,3—22,5	0,5—0,25	—	—	—	—
Никель сернокислый	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
Триэтаноламин	—	—	—		—	—	—	—		10
Аммоний фосфорнокислый	—		—	—	—	—	50		—	—
Калий »		—	—	—	—	—	50	—	—	—
Пиомогевина	—	—	—	—	—	—	—	200	—	
Калия йодистое соединение		—	—	—	—	—	—	60	—	—
Цитрат щелочного металла		—	—	—	—	—	—	—	400	
Титан (в пересчете на металл)	—	—	—	0,12	—	—	—	—	—	
Селен (в пересчете на металл)			—	0,12	—	—		—	—	—
pH электролита	—	3,0—5,5	6,5—7,0	—	11,5—13,7	—	5,2—5,8	1	3—8	3—4
Плотность тока, $А/дм^2$	0,1 0,2	До 6,5	0,1—0,5	До 0,5	0,2—0,65	0,1—0,6	0,8	4,0	—	1,5
Температура °С	20 25	15—35	До 45	—	20—30	До 40	70—75	50	20—100	46

Практически все рассмотренные электролиты работают в области pH 3—6, т. е. это кислые электролиты, отличающиеся безвредностью и стабильностью. В электролит всегда вводятся различные добавки, взаимодействующие с продуктами разложения цианидов: это либо органические кислоты, либо слабые неорганические такие, как фосфорная или пирофосфатная кислоты. Вместо неорганических кислот можно применять их соли, примером является электролит № 7. Покрытия из этого электролита получаются твердыми и в зависимости от применяемой плотности тока и концентрации золота матовыми или зеркально-блестящими.

Из сильно кислых растворов при pH 1 (электролит № 8) можно получать очень хорошие по качеству покрытия, мелкокристаллические и полублестящие из электролита, содержащего в значительных количествах тиомочевину или ее алкил- или арилпроизводные.

Для покрытия печатных плат предложен цитратный электролит, не разрушающий фоторезисты (электролит № 9) — покрытие получается хорошо сцепленным с основой и практически беспористым. Твердые покрытия получаются из электролита с добавкой никеля (электролит № 10).

Блестящие покрытия золотом можно получить при электрополировании золотого покрытия в различных электролитах. Растворы, содержащие цианиды, ферроцианиды, фосфат натрия, находят малое применение, так как затрачивается много времени на электрополирование. В настоящее время существуют более производительные электролиты, содержащие производные церулеина или, лучше, производные церулеиновой сульфокислоты. Дополнительно в растворы вводят тиомочевину или ее производные. Режим работы: анодная плотность тока 30—180 А/дм^2, напряжение до 20 В, температура 40—70 °С, время электрополирования 10—20 с.

Другие электролиты позволяют работать при комнатной температуре и содержат фосфорную (718 г/л) и молочную кислоту (74 г/л), пропиловый спирт (168 г/л) и ионы хлора (26 г/л), причем ионы хлора вводят в виде соляной кислоты, хлорного железа и хлористого алюминия. Напряжение 5—7 В, плотность тока 20—50 А/дм^2, время электролиза 5 мин; потери драгоценного металла невысоки (3—6 %), при этом поверхность получается ровная и блестящая.

По данным японского патента, высокопроизводительный электролит имеет следующий состав (г/л) и режим процесса:

Калий цианистый	15
» двухромовокислый	15
» углекислый	15
Температура, °С	70—90
Анодная плотность тока, А/дм^2	200—400
Напряжение, В	5—20
Время работы, с	5

Золочение без тока. В течение последнего времени применяется метод золочения погружением деталей в раствор за счет вытеснения золота из раствора металлом изделия, при этом образуется тонкий слой золота. Этот метод применяется в основном для золочения мелких изделий. Обычно такие покрытия малопористы — если применять еще и различные восстановители, то можно получить покрытия различной толщины в зависимости от времени золочения. Составы таких растворов приведены в табл. 20.

Таблица 20. Составы электролитов для золочения без тока

Компоненты электролита (г/л) и режим электролиза	Номер электролита				
	1	2	3	4	5
Золото хлорное	0,6	—	—	—	—
» хлористое	—	0,79	—	—	—
Дицианаурат	—	—	4,0	2,0	—
Золото (в пересчете на металл)	—	—	—	—	1,2
Калия цианид	10,0	9,75	25,0	—	—
Натрия фосфат двухзамещенный	6,0	9,57	—	—	7,5
Натрия сульфит	3,0	—	—	—	0,15
» гидроокись	1,0	—	—	—	—
Никеля хлорид	—	0,79	—	—	—
Уксусная кислота	—	3,78	—	—	—
Натрия дигидрофосфат	—	—	42,0	—	—
Аммония хлорид	—	—	—	75,0	—
Натрия цитрат	—	—	—	50,0	—
» гипофосфит	—	—	—	10,0	—
Калий железисто-синеродистый	—	—	—	—	15,0
Калия карбонат	—	—	—	—	4,0
Вода	—	75,5	—	—	—
Температура, °С	100	18—20	80	90	70

Ванны для такого золочения обычно готовят из коррозионностойкой стали или стекла; в зависимости от толщины покрытий изделия выдерживают в электролите от нескольких секунд до 5 мин. Состав электролита № 5 приведен для контактного золочения: раствор заливается в глиняную диафрагму, вставленную в сосуд, содержащий 20 %-ный раствор хлористого натрия. В этот раствор погружают цинковый электрод и соединяют его с деталью, которую необходимо золотить, при этом температура около 70 °С.

4. Физико-химические свойства покрытий золотом

Золото — пластичный желтый металл; его физико-химические свойства во многом зависят от состава электролита, из которого оно получено, от тех примесей металлов, которые имеются в электролите, поскольку известно, что многие металлы легко соосаждаются с золотом. В осадках золота в зависимости от условий электроосаждения могут возникнуть как напряжения сжатия, так и напряжения растяжения. Микротвердость и износостойкость в зависимости от различных присадок металлов представлены в табл. 21—25. Золото с присадками никеля и кобальта становится более износостойким, при этом уменьшается размер зерна, пористость и улучшаются коррозионные свойства покрытий. Эти покрытия могут быть получены из щелочных и кислых электролитов. Данные, представленные в табл. 21—22, подтверждают эти рассуждения. Электрические характеристики покрытий представлены в табл. 23.

Электрические характеристики покрытий с присадками Ni и Co при увеличении их содержания значительно ухудшаются, но

Таблица 21. Механические свойства золотых покрытий с добавкой никеля

Состав электролита (г/л) и режим электролиза	Содержание компонентов	Массовая доля никеля, %	Микротвердость, МПа	Износостойкость
Золото (в пересчете на металл)	0,2—4	0	1046	1*
Никель (в пересчете на металл) в виде $K_6[Ni(P_2O_7)_2]$	4,0—0,2	3	1900	5—7
Сегнетова соль	50,0	10	2200	7
Пирофосфат калия	50,0	15	2500	10
Температура, °С	50—60	—	—	—
pH	7,0—8,0	—	—	—
Плотность тока, $А/дм^2$	0,25—0,5	—	—	—

* Износостойкость чистого золота принята за 1.

Таблица 22. Механические свойства золотых покрытий с добавкой кобальта

Состав электролита (г/л) и режим электролиза	Содержание компонентов, г/л	Массовая доля кобальта в сплаве, %	Микротвердость, МПа	Износостойкость
Золото (в пересчете на металл)	0,01—4,0	0	1050	1*
Кобальт (в пересчете на металл) в виде $K_6Co(P_2O_7)_2$	0—1,3	1,0	2850	—
Сегнетова соль	50,0	5,0	2920	10
Пирофосфат калия	100,0	10,1	3000	15
pH	7,0—8,0	17	2990	—
Температура, °С	20—70	-	—	-
Плотность тока, $А/дм^2$	0,3—0,5	—		—

* Износостойкость чистого золота принята за 1

чтобы улучшить механические характеристики, зачастую идут на такое ухудшение. Значительно меньше ухудшаются электрические характеристики при легировании золота сурьмой и серебром (табл. 24). Как видно, наибольшей износостойкостью обладает покрытие с 2 % сурьмы, которое можно рекомендовать для покрытия электрических контактов, так как при этом значительно увеличивается срок службы контактных поверхностей

Золото и его сплавы в больших объемах используются для декоративной отделки в ювелирной, часовой, медицинской промышленности, причем могут быть получены покрытия различных цветов,

Таблица 23. Электрические характеристики золотых покрытий с добавкой Ni и Co

Золотое покрытие с добавкой никеля			Золотое покрытие с добавкой кобальта			
Массовая доля никеля, %	Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	Переходное сопротивление при $P=0,2$ Н, $I=50$ А	Массовая доля кобальта, %	Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	Переходное сопротивление при $I=50$ мА при нагрузке (Н)	
					0,2	0,5
0	0,034	0,0031	0	0,034	0,0041	0,0031
5	0,150	0,0041	1,0	0,040	—	—
10	0,220	0,0017	5,0	0,140	0,0062	0,0042
15	0,400	0,0100	10,1	1,150	0,0130	0,0070
—	—	—	17,0	1,150	0,0130	0,0076

Примечание. Здесь и далее P — нагрузка; I — сила тока.

Таблица 24. Механические и электрические характеристики для золотого покрытия с добавками серебра и сурьмы

Массовая доля серебра в покрытии, %	Микротвердость, МПа	Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	Переходное сопротивление (Ом) при $I=50$ мА и нагрузке (Н)		Износостойкость
			0.20	0,50	
0	1000	0,050	0,0017	0,0014	1*
4,8	1400	0,090	0,0039	0,0022	4
10,0	1650	0,080	0,0033	0,0022	—
16,0	1840	0,120	0,0033		
31,0	1850	0,125	0,0040	0,0028	9
0 Sb	1000	0,030	0,0014	0,0012	1
2	2030	0,088	—	0,0050	15
5	2100	—	—	—	-
10	2350	0,380	—	—	—
15	2600	0,520	—	—	—

* Износостойкость золотого покрытия принята за 1.

в зависимости от тех присадок, которые применяются в электролитах (табл. 25).

Легирование золота медью призводится в основном для декоративной отделки, но эти покрытия также отличаются повышенной износостойкостью и удлиняют срок службы изделий (табл. 26)

Желтые сплавы золота обладают большей микротвердостью и износостойкостью и более экономичны из-за низкого содержания золота. Обычно для получения желтых осадков, имеющих вид золота, в электролит добавляют соли никеля (электролит № 13), если золото осаждается на блестящий никель, то добавление в электролит 0,25 г/л никеля улучшает внешний вид осадка и уменьшает процент брака. Из-за хорошей износостойкости сплава золото-никель

Таблица 25. Составы электролитов и режимы электролиза для осаждения золота различных цветов

Компоненты электролитов (1 л) и режимы электролиза	Содержание компонентов для различных цветов золота													
	желтого	золотого	розового	красного	«загара»	сиреневого	бледно-зеленого	зеленого	«античного»	серебристо-белого	белого	розового блестящего	бледно-желтого	желтого
Золото (в пересчете на металл)	3,0	0,9—1,8	3,8	2,7	0,37	2,0	3,8	4,0	3,0	7,5	0,9	18,0	3,8	1,2—2,4
Калий цианистый	15,0	3,0—15,0	7,5	15,0	3,0	15,0	75,0	15,0	7,5	15,0	7,5—15,0	—	15,0	0,1—15,0
Натрия фосфат однозамещенный		15,0—30,0	—	—	60,0	—	—		—	—	15,0—22,0	—	—	15,0
Медь цианистая	—		2,3	0,25	0,5			—		—		—	30,0	1,7—3,0
Калий железисто-синеродистый	—	—	30,0	—	—					—			—	—
Калий углекислый	—	—	—	25,0	—	—	—		—	—	—		—	—
Никель цианистый	—	—		0,9	3,0					—	15,0—22,0	—	0,25	4,0
Палладий хлористый	—		—	—	5,0	—		—	—	—		—	—	—
Цинк цианистый	—	—		—	—	50,0	—	—	—	—	—	—	—	—
Серебро цианистое			—	—	—		1,1	0,22	3,0	—	—		—	0,1—1,0
Кадмия окись	—		—	—	—	—	—	0,44	—	—		—	—	—
Калия цианат	—	—	—	—	—	—	—	—	—	86,0	—	—	—	—
Натрия арсенат	—		—		—	—	—	—	2,5	—		—	—	—
Калия едкое	—			—				—		22,0				
Медь, никель, цинк в виде солей этилендиаминтетрауксусной кислоты	—			—	—	—	—	—	—	—	—	по 2—2,5	—	—
Температура, °С	70	60—70	70	60	60	70	—	55	70	70	70	60	70	55—70
Плотность тока, А/дм²	0,1—0,5	0,1—0,5	2	0,1		100	1	0,1	2,0	2,0	3,2—5,4	2,5	2,0	1,0—15,0

Таблица 26. Физико-механические свойства покрытий золотом с добавкой меди

Массовая доля меди, %	Микротвердость, МПа	Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	Износостойкость
0	1060	0,050	1*
10	1950	0,85	1,4
15	2420	0,130	2,5
20	2100	0,160	2,6

* Износостойкость золотого покрытия принята за 1

часто используют как промежуточное покрытие, поверх которого осаждают декоративное золотое покрытие. Желтые и бледно-желтые оттенки золота получают в том случае, если в электролит для получения сплава золото—медь вводят соли серебра, никеля или кадмия, которые делают осадок более светлым. Преимуществом этих покрытий является получение менее дорогих покрытий с низким содержанием золота. Примером таких сплавов является электролит № 14, покрытия из него имеют еще одно название — «золото Гамильтона». Покрытия, содержащие только золото и медь, по мере увеличения меди в сплаве (до 20 %) становятся все более красными. Если же в электролите кроме меди еще присутствуют соли серебра, никеля, кадмия или палладия — изменение цвета совершается более медленно.

Дополнительная отделка золоченых изделий. Если золоченое изделие получилось матовым, то часто его подвергают дополнительной обработке. Способ отделки зависит от трех требований к состоянию поверхности и от габаритных размеров изделий. Так, мелкие изделия полируют в галтовочных барабанах со стальными шариками в щелочном растворе. Изделия сложной конфигурации полируются вручную специальными полировальниками из твердых сплавов или кровавика. Изделия, которые нецелесообразно полировать, подвергают крацеванию на мягких латунных щетках со смачиванием детали 1—2 %-ным раствором поташа.

Операция крацевания связана с потерями золота с поверхности и используется только в том случае, если другие виды отделки не применимы. К дополнительной отделке относится и подцветка изделий под золото 583 пробы, эта обработка заключается в повторном золочении в электролите с добавкой солей меди до толщины 0,2—0,3 мкм.

5. Улавливание золота из отработанных электролитов и учет золота в технологическом процессе

Золото из отработанных растворов извлекается несколькими методами. Наиболее эффективным из них является электролитический способ. Для этого золото осаждают на вращающемся катоде из коррозионно-стойкой стали или на неподвижном катоде, но при

перемешивании. Плотность тока при этом составляет 0,1—0,3 А/дм², температура электролита 70—80 °С. После осаждения электролит пропускают через ионообменную колонку для извлечения остатков золота Осадок золота снимают с катода, затем растворяют в царской водке, выпаривают, осаждают аммиаком в виде гремучего золота, которое после отфильтровывания и промывки горячей водой растворяют в цианистом калии; полученный комплексный цианид золота используют для приготовления или корректирования электролита. Имеется еще один электролитический способ извлечения золота, разработанный Я. Л. Зельцером, заключающийся в переработке электролита в колокольной ванне, работающей по методу полного истощения. Подлежащий утилизации отработанный электролит разбавляется свежим и после анализа на содержание золота корректируется концентратом таким образом, чтобы общее содержание золота в ванне было необходимым для покрытия деталей. Электролиз ведется при рабочих плотностях тока, указанных по технологии до начала выделения пузырьков водорода, после чего плотность тока снижается до 0,05—0,03 А/дм², и через 5—10 мин осаждение заканчивается: в электролите содержание золота практически равно нулю.

Химических способов несколько: один из них заключается в следующем: в отфильтрованный электролит, содержащий не менее 2 г/л свободного цианистого калия помещают 8 -10 г/л освинцованной цинковой стружки шириной 2—3 мм и толщиной 40—50 мкм. Свинцевание стружки производится контактным способом. погружением на 1—2 мин в раствор, содержащий 100 г/л уксуснокислого свинца. Осаждение золота на освинцованной стружке длится 10—15 сут при комнатной температуре с перемешиванием раствора один раз в двое суток. Если в электролите содержатся примеси других металлов, стружку добавляют через каждые 4—5 сут. При контактном осаждении золота газовыделения не происходит Проверка на полноту осаждения золота производится путем введения в раствор на 5—7 мин порции блестящей неосвинцованной цинковой стружки, которая не потемнеет, если процесс восстановления закончен. Отработанный раствор фильтруют, а осадок с остатками стружек промывают, переносят в фарфоровую чашку и сушат. Далее осадок обрабатывают соляной кислотой (плотностью 1,19 г/см³), тщательно промывают, а затем обрабатывают азотной кислотой (плотностью 1,4 г/см³) с подогреванием, при этом осадок приобретает цвет металлического золота Для ускорения осаждения золота электролит разрушают серной кислотой, которую вводят с большим избытком, постепенно, небольшими порциями. В подкисленном растворе производят восстановление золота цинковой стружкой.

По методу Таллинской ювелирной фабрики в электролит вводят 10 %-ный раствор щелочи, раствор подогревают до 50—60° С и золото осаждают контактным путем, постепенно вводя полоски листового алюминия толщиной 1 мм; полноту осаждения проверяют по свежей алюминиевой полоске, которая не должна темнеть.

Улавливание золота из промывных вод производится посредством ионообменных смол. Содержание золота в ваннах промывки колеблется в пределах 1—250 мг/л; количество металлических частиц золота в промывных водах после галтования, крацевания и полирования может составлять 6—130 мг/л. Извлечение золота из промывных вод осуществляется с помощью анионитов. Для этого используются синтетические мало набухающие и высокопористые анионитовые

смолы марки Н-О и смолы типа МН, ЭДЭ-10, АН 1 и др. Процесс поглощения производится следующим образом: промывные воды нейтрализуют до нейтральной реакции и затем вводят 0,5—1 % пылевидных отходов указанных смол от общего количества обрабатываемого раствора. Процесс адсорбции ведут при интенсивном воздушном перемешивании в течение 2—4 ч, после чего осадок смолы отфильтровывают на фильтре, высушивают и сжигают. Оставшееся в осадке после сжигания смолы золото отделяют от золы химическим путем — растворением в царской водке. При большом объеме производства улавливание можно производить непрерывным способом с применением адсорбционной колонки, наполненной анионитовой смолой. Промывные воды пропускают со скоростью фильтрования около 40 мл/мин на 1 см² площади сечения. Адсорбция драгоценных металлов из солей происходит с частичным восстановлением их до металла.

Анионитовые смолы способны поглощать до 100 % металла от массы сухой смолы, но практически коэффициент их использования сравнительно низок.

Необходимо уметь снимать бракованное покрытие с изделия. Электрохимические методы снятия позолоты заключаются в анодном растворении их в 4 %-ном растворе цианистого калия при комнатной температуре и плотности тока 0,5—0,9 А/дм²

При этом производится периодическое корректирование раствора цианистым калием. С латуни и меди золотые покрытия могут быть сняты анодным растворением в концентрированной серной кислоте при 20—30 °С, причем конец растворения отмечается по падению силы тока.

Химический метод снятия с никеля заключается в обработке при 20—30 °С в 5 %-ном растворе цианистого калия, к которому осторожно добавляют 30 %-ный раствор перекиси водорода до начала растворения. Тонкие покрытия снимаются в несколько минут. Если в растворе образуется большое количество пузырьков, вызывающее сильное помутнение раствора, то во избежание взрыва раствор нужно немедленно разбавить водой.

Еще один химический способ снятия позолоты заключается в обработке в растворе следующего состава: 1 000 мл серной кислоты (плотность 1,8 г/см³) и 250 мл соляной кислоты (плотность 1,19 г/см³) Перед погружением деталей смесь нагревают до 60—70 °С; опустив детали в смесь, добавляют небольшое количество азотной кислоты для образования царской водки, которая и является растворителем золота.

К технологическим особенностям процесса золочения относится необходимость строгого *ежедневного учета расхода анодов и золота* на покрытие деталей, а также сохранение и утилизация промывных вод, отработанных электролитов, остатков анодов и бракованных деталей. Для каждой ванны ежедневно составляется баланс расхода золота на покрытие с учетом концентрации золота и убыли массы анодов. Контроль расхода золота на детали для каждой ванны производится ежедневно взвешиванием всех деталей до и после загрузки или путем выборочного растворения нескольких деталей в азотной кислоте (1:4) при нагревании; золотое покрытие после растворения основы промывается и взвешивается после высушивания золота.

Возможные потери в технологическом процессе помещены в табл. 27

Таблица 27. Потери золота в технологическом процессе

Операции, на которых возможны потери золота	Безвозвратные потери (% от общего количества)
Приготовление электролита методом анодного растворения золота при $t=70$ °С и анодном выходе по току 70—80%: унос анолита в вентиляцию; промывка анодных чехлов; промывка анодов для удаления шлама; промывка пористых диафрагм; фильтрование электролита	0,10
Приготовление электролита растворением золота в царской водке: разрезание золота на кусочки; разбрызгивание раствора при растворении; отфильтровывание образовавшегося $AuCl$, нерастворимого в воде	0,50
Гальваническое покрытие золотом:	
унос электролита в вентиляцию при катодном выходе по току 20—70%.	2,0
осаждение золота на контактах подвесок или сеток;	0,5
выгрузка деталей из ванн золочения	0,5
Промывка деталей после золочения в уловителях: промывка (недостаточность); регенерация промывочных растворов	0,1—0,3 (в зависимости от сложности профиля)
Кращевание золоченых деталей с раствором поташа	—
Повторное покрытие или подцветка под сплав 583	—
Глянцевание покрытий вручную кровавиком или на станке	—
Галтовка в щелочном растворе с шариками	—
Сушка в опилках	—
Электрополирование золоченых изделий, промывка, регенерация этих растворов	—
Периодическое фильтрование электролитов золочения	0,2
Периодическая промывка анодов по окончании работ	—
Удаление покрытий с поверхности забракованных деталей	—
Регенерация золота из отработанных электролитов золочения и снятие золота методами, указанными в инструкции ВЦНТИ, щелочным восстановлением с алюминием	0,01—0,02

Примечание. Указанные характеристики являются типичными и для других видов покрытия: серебрения, покрытия платиноидов.

III. ПАЛЛАДИРОВАНИЕ, РОДИРОВАНИЕ

Золото и серебро не всегда удовлетворяют требованиям, предъявляемым рядом отраслей промышленности, выявилась необходимость в более коррозионно-стойких в различных средах покрытиях. В настоящее время в гальванотехнике довольно широко начали использовать покрытия палладием, родием и платиной. Разработаны

также электролиты для покрытия рутением и иридием, но в связи со сложностью приготовления электролитов и осуществления самого технологического процесса эти покрытия промышленного применения пока не нашли.

1. Электролиты для осаждения палладия

Палладиевые покрытия находят все большее применение благодаря своей относительно невысокой стоимости и тому, что палладий менее дефицитен из всех остальных платиновых металлов. За последние годы возросло применение палладия для покрытий электрических контактов в радиотехнической аппаратуре, в аппаратуре связи; палладием покрывают контакты переключателей, штепсельных разъемов печатных плат. Применяя палладий, надо помнить, что он обладает большой каталитической активностью и появляющаяся пленка на поверхности слаботочных контактов может привести к заметному повышению переходного сопротивления, поэтому необходимо очень осторожно подходить к применению палладиевых покрытий в герметизированных системах. Необходимо также учитывать, что палладий легко адсорбирует водород, а это оказывает неблагоприятное действие на прочность сцепления покрытия с основой. Если же контакты, покрытые палладием, работают при большой силе тока, то образовавшиеся на поверхности детали пленки не оказывают влияния на электрические характеристики. Широкому распространению палладия способствуют также новые разработанные технологические процессы получения достаточно толстых покрытий. Палладированный титан в нейтральных и щелочных средах может использоваться в качестве нерастворимых анодов. Толщина палладиевых осадков в зависимости от назначения может изменяться от 3—5 мкм до 20—50 мкм (для контактов и при защите от коррозии). На основе палладия могут быть получены многие сплавы, которые в ряде случаев могут заменять палладиевые покрытия. Такие сплавы, как палладий — никель, палладий — кобальт, палладий — индий, палладий — медь, палладий — олово с успехом могут применяться для покрытия электрических контактов. Свойства палладия во многом зависят от условий получения и состава электролита, из которого он получен.

Для осаждения палладия предложено много различных электролитов. Даже в тех случаях, когда исходным продуктом для приготовления электролита являются простые соли, они, взаимодействуя с другими компонентами, образуют комплексы. Палладий подобно золоту может осаждаться из кислых, нейтральных и щелочных электролитов. Кислые электролиты не нашли широкого применения, так как покрытия из них получаются темными и пористыми, с большими внутренними напряжениями. Наибольшее распространение в отечественной промышленности получили фосфатный и аминохлоридный электролиты. Исходным продуктом для них является комплексное соединение типа $[Pd(NH_3)_2]R$ (где R — может быть Cl^-, NO_2^-, NO_3^-, CN^-), при взаимодействии с аммиаком оно переходит в хорошо растворимое в воде тетраминовое соединение типа $[Pd(NH_3)_4]R$. За рубежом широко используются растворы на основе R-соли, представляющие собой соединение $[Pd(NH_3)_2](NO_2)_2$. При работе электролита на основе этой соли не выделяется никаких побочных продуктов (в отличие от аминохлоридного электролита, где на аноде выделяется хлор).

Щелочные электролиты используют в основном для покрытия небольшой толщины. Наибольший интерес для промышленности представляют нейтральные, особенно сульфатные электролиты палладирования.

Осадки из этого электролита получаются наиболее твердыми и полублестящими, кроме того, из этих электролитов можно получить покрытие сравнительно большой толщины (20 мкм).

Состав сульфаматного электролита (г/л) и режим электролиза:

Палладий (в виде аминопалладохлорида)	10,0—12,0
Аммоний сульфаминовокислый	100,0
pH электролита	7,5—8,3
Плотность тока, А/дм^2	0,6—1,0
Температура, °С	30
Аноды	Нерастворимые

Палладирование с растворимыми анодами осуществляется в хлоридных и нитритных электролитах состава (г/л) и режиме электролиза:

Палладий (в виде палладохлорида натрия)	5—15
Натрий хлористый	40
» азотистокислый	15—90
Борная кислота	30
Плотность тока, А/дм^2	0,4—1,0
Температура, °С	50

Растворимость палладия в основном зависит от кислотности раствора pH; повышение ее вызывает пассивацию анодов, при pH 4,5—7,5 палладий растворяется с выходом по току, близким к 100 %, повышение температуры уменьшает пассивацию анодов. Катодный выход несколько ниже анодного (85 %), поэтому в электролите идет постепенное накопление палладия; для сохранения баланса наряду с палладиевыми завешивают графитовые аноды, уменьшая таким образом количество металла, поступаемое в электролит. Осадки из нитритных электролитов получаются с большими внутренними напряжениями, для снижения их в электролит добавляют паратолуолсульфамид, фурфурол, селенит натрия и т. д.

Электролиты на основе аминопроизводных палладия. Составы этих электролитов приведены в табл. 28.

Таблица 28. Электролиты палладирования на основе аминопроизводных

Компоненты электролита (г/л) и режим электролиза	Номер электролита			
	1	2	3	4
Палладий (в пересчете на металл)	4—10	5—7	15—20	25—30
Аммоний азотнокислый	100	—	—	—
Натрий азотистокислый	10	—	—	—
Аммиак до pH	9—10	8,7—9,2	9,0—9,5	9,0—9,5
Аммоний хлористый	—	25—30	6—10	10—20
Протальбиновая кислота	—	0,2	0,2—0,4	0,2—0,4
Плотность тока, А/дм^2	1—4	0,2—0,4	0,5—1,0	1,0—2,0
Температура электролита, °С	30	18—25	18—25	18—25

Основой таких электролитов являются тетраминосоединения, содержащие группу: галлоида нитрита или нитрата. В электролите № 1 осадки получаются блестящими с низкими внутренними напряжениями. Имеются сведения о том, что хорошие покрытия получаются из аминобромидного электролита. В этом электролите выход по току в два раза выше, чем в сульфаматном, а получающиеся осадки обладают хорошей эластичностью. Электролиты № 2, 3, 4 отличаются только содержанием палладия и, следовательно, рабочим диапазоном плотностей тока. Надо помнить, что на аноде наряду с кислородом выделяется газообразный хлор. Для того чтобы избежать разложения комплексной соли палладия и стабилизировать работу электролита, рекомендуется разделение катодного и анодного пространства диафрагмой, причем состав анолита следующий: 20 г/л сернокислого аммония (кристаллогидрата); 10 г/л углекислого аммония и 50 мл/л (25 %) аммиака.

Применение протальбиновой кислоты позволяет получать блестящие покрытия. Из этих электролитов можно получить палладиевые покрытия толщиной до 50 мкм (начиная с 4 мкм эти покрытия практически беспористы). Рассеивающая способность аминохлоридного электролита невысока, немного выше, чем у электролита никелирования.

Каждая поляризация зависит в основном от соотношения концентраций солей палладия и хлористого аммония (рис. 10). Приведенные зависимости показывают, что подъем поляризационных кривых сопровождается значительным увеличением выхода по току палладия и способствует увеличению скорости разряда ионов палладия. Кроме того, эти кривые говорят о большом влиянии хлористого аммония, из чего следует, что при содержании палладия до 20 г/л соотношение его с хлористым аммонием необходимо поддерживать около 1. Внутренние напряжения в осадках палладия, полученных из аминохлоридного электролита, значительно меньше, чем из фосфатного, поэтому из него можно получить более толстые осадки.

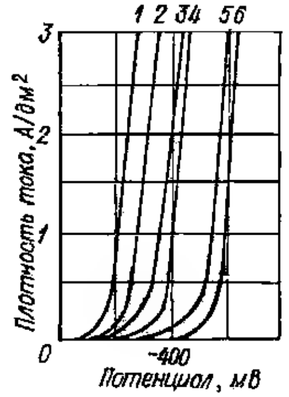

Рис. 10. Влияние содержания палладия и хлористого аммония на катодную поляризацию палладия

1 — 10 г/л Pd, *2* — 40 г/л Pd, *3* — 10 г/л Pd, 10 г/л NH_4Cl; *4* — 40 г/л Pd, 40 г/л NH_4Cl; *5* — 10 г/л NH_4Cl; *6* — 40 г/л NH_4Cl

Для приготовления аминохлоридного электролита кашицу хлористого палладия вводят в нагретый до 40 °С аммиак, в результате образуется осадок комплексной соли, который растворяется в избытке аммиака. На 5 г $PdCl_2 \cdot 4H_2O$ берут 30 мл NH_4OH. В полученный раствор последовательно добавляют хлористый аммоний и протальбиновую кислоту, предварительно растворенные в отдельных порциях воды. Кислотность электролита корректируют добавлением соляной кислоты или аммиака. В процессе работы в электролите могут накапливаться примеси других металлов, ухудшающие качество покрытия. В этом случае электролит необходимо регенерировать добавлением соляной кислоты до полного осаждения диаминохлорида палладия (отсутствие осадка говорит о полном осаждении палладия). Выпавший желтый осадок отфильтровывают, промывают

4 –5 раз 1 % ным раствором соляной кислоты и затем воды. Полученный осадок растворяют в 25 %-ном аммиаке, затем добавляют воду хлористый аммоний, протальбиновую кислоту, как это требуется по рецепту.

Другой метод регенерации основан на восстановлении палладия до металла. После осаждения из электролита соляной кислотой диаминохлорида палладия и промывания его до отсутствия кислой реакции осадок переносят в фарфоровый тигель и нагревают до разрушения комплекса. Образовавшуюся окись палладия прокаливают при 1000 °С в течение 20 -30 мин; полученный металлический палладий переводят в хлористый. Такая регенерация обеспечивает более эффективную очистку от примесей, особенно органических, так как они способствуют получению напряженных покрытий. От органических примесей можно освободиться обработкой электролита активированным углем, если же такая обработка не дает хороших результатов, то тогда надо провести полную регенерацию электролита. Неполадки в работе аминохлоридного электролита бывают в виде отслаивания покрытия (это может быть вызвано накоплением в электролите примесей Cu, Zn, Sn и органических соединений), тогда электролит подвергают регенерации. Если же на аноде выделяется желтая соль, то это свидетельствует о недостатке свободного аммиака или высокой плотности тока. Интенсивное выделение на катоде водорода происходит из-за высокой концентрации NH_3. Темные полосы на покрытии могут быть вызваны избытком хлоридов и это устраняется корректированием электролита. Аминохлоридный электролит дает возможность получать более толстые покрытия за меньшее время, чем фосфатный электролит, в этом электролите целесообразно покрывать контактные детали.

Щелочные электролиты палладирования. Давно известно, что доброкачественные осадки можно получить растворением соли палладия в концентрированной щелочи, причем в разбавленных щелочных растворах получаются блестящие осадки палладия, но небольшой толщины. Если осаждение палладия вести из более концентрированных растворов, то значительно повышается выход по току и при соотношении едкого кали и палладия 40:1 электролиты становятся стабильными и в определенном интервале плотностей тока получаются хорошие покрытия палладием. Увеличение концентрации щелочи приводит к понижению предельного тока, а увеличение концентрации палладия к повышению его. Светлые плотные осадки палладия были получены из электролита следующего состава: 3,0—3,5 г/л палладия (в пересчете на металл) и 150—200 г/л едкого кали Плотность тока при этом процессе 0,1—0,3 А/дм^2, температура электролита 50 °С, выход по току 100 %. Осадки толщиной 4—5 мкм получаются напряженными и могут растрескиваться, применение тока переменной полярности позволяет получать покрытия хорошего качества толщиной до 20 мкм.

Из щелочных растворов практическое применение в промышленности получили электролиты на основе фосфорнокислых солей. Хорошие покрытия были получены из электролита следующего состава: 4—6 г/л палладия (в пересчете на металл), 100—120 г/л натрия фосфорнокислого (двухзамещенного), 20—25 г/л аммония фосфорнокислого (двухзамещенного) и 2,5—3,0 г/л бензойной кислоты. Кислотность такого электролита 9—9,5, плотность тока 0,2—0,5 А/дм^2, температура 60—70 °С. При толщине 2 мкм покрытия из этого электролита получаются блестящими, с увеличением толщины

блеск покрытия уменьшается. Доброкачественные покрытия можно получить из этого электролита до толщины 10—15 мкм. Повышение температуры оказывает благоприятное воздействие на внешний вид и скорость осаждения палладия. Повышение плотности тока сопровождается увеличением выделения водорода и увеличением внутренних напряжений в осадках. Введение в электролит 0,1—0,2 г/л протальбиновой кислоты приводит к улучшению внешнего вида покрытия.

Существенным преимуществом фосфатного электролита является его высокая рассеивающая способность. Исходным продуктом для приготовления такого электролита является хлористый палладий, при отсутствии которого можно использовать металлический палладий. Для получения фосфатного электролита в воде предварительно растворяют двухзамещенные фосфорнокислые соли. Общая их концентрация в растворе должна составить 40 50 % от общего количества соли. Раствор кипятят в течение 20—30 мин и фильтруют через бумажный фильтр. Хлористый палладий смешивают с небольшим количеством воды до кашицы и при помешивании добавляют к горячему раствору фосфатов. После полного растворения хлористого палладия раствор кипятят до соломенной окраски и вводят в него бензойную кислоту, предварительно растворенную. Корректирование электролита проводят периодическим добавлением хлористого палладия, смешанного в виде кашицы с водой. При уменьшении количества фосфатов их вводят одновременно с палладием.

Сульфатные электролиты. В литературе последних лет есть сообщения о том, что возможно получение хороших по качеству палладиевых покрытий в электролитах на основе сульфаминовой кислоты. Наиболее подробно это изложено в работе [12]. Такие электролиты отличаются бо́льшим содержанием нитратов и дополнительным введением хлоридов, что позволило получить блестящие, без трещин, с высокой прочностью сцепления с основой осадки палладия толщиной до 50 мкм. К тому же введение хлоридов и нитритов позволяет получать сульфаматный электролит путем электрохимического растворения палладия. Состав такого электролита (г/л) и режим электролиза следующий:

Палладий (в пересчете на металл)	10—14
Аммоний хлористый	50—60
Натрий азотистокислый	40—80
Аммоний сульфаминовокислый	80—100
Сульфаминовая кислота	70—100
Аммиак (25 %-ный) до pH	8,5—8,7
Плотность тока, А/дм^2	0,5—1,5
Температура, °С	30—35

Приготовление такого электролита производят следующим образом: расчетное количество хлористого аммония и азотистокислого натрия растворяют в воде (приблизительно в 0,5 от общего объема раствора). В отдельном объеме растворяют расчетное количество хлористого палладия в возможно меньшем количестве 25 %-ного раствора аммиака при нагревании на водяной бане и постепенно вводят полученный раствор комплекса палладия в электролит, содержащий хлориды и нитриты. После этого в полученную смесь при pH 8—9 вводят расчетное количество сульфамата аммония (если исходят из сульфаминовой кислоты, то расчетное ее количество растворяют в минимальном количестве воды: на 80 г кислоты — 60—80 мл воды) затем 25 %-ным водным раствором аммиака (до-

водят pH полученного раствора до 8—9 и только после этого смешивают его с основным электролитом, содержащим палладий). Затем дистиллированной водой доводят объем полученного электролита до заданного; проверяют еще раз pH, корректируют 25 %-ным водным раствором аммиака, чтобы pH находилось в пределах 8 -9. Полученный электролит требует проработки током в течение 2 ч при температуре 30 °С и плотности тока 1 2 А/дм².

При увеличении плотности тока осадки палладия получаются в виде губчатого осадка. Плотность тока, при которой можно получить хорошие покрытия палладием, повышается при увеличении концентрации палладия, нитрита натрия и подкисления раствора. Увеличение концентрации сульфаминовой кислоты заметно снижает допустимую плотность тока. При концентрации в электролите палладия 28—29 г/л осаждаются компактные, блестящие покрытия, но они имели низкую прочность сцепления с основой. При концентрации 16—20 г/л палладия получаются доброкачественные, без трещин, хорошо сцепленные с основой покрытия толщиной до 30 мкм. При содержании 10—14 г/л палладия получаются зеркально-блестящие без трещин покрытия довольно большой толщины (50—100 мкм). При концентрации 4—8 г/л палладия получаются покрытия хорошего качества, но толщиной только 20 30 мкм; уменьшение концентрации палладия до 2 г/л вызывает появление трещин.

В сульфаматном электролите палладирования при отсутствии нитрита натрия получаются серые, плохого качества покрытия даже при самых низких плотностях тока. Введение его даже 10—20 г/л заметно улучшает внешний вид покрытия. При содержании 20 — 100 г/л нитрита натрия получаются зеркально-блестящие покрытия толщиной до 50 мкм с высокой прочностью сцепления. При концентрации 120—150 г/л нитрита натрия получаются хорошие покрытия, без трещин, но на образцах появляется питтинг; при сильном увеличении концентрации нитрита натрия (300 г/л и выше) покрытия палладием уже при толщине 5 мкм начинают отслаиваться, появляются трещины, при этом резко уменьшается выход по току.

При содержании до 20 г/л сульфамата аммония на покрытиях толщиной до 20 мкм трещины не появляются; при увеличении концентрации сульфамата аммония до 50 г/л покрытия плохо сцепляются с основой. Хорошая прочность сцепления покрытия с основой наблюдается лишь в электролите, содержащем свыше 80 г/л сульфамата аммония. В интервале концентраций сульфамата аммония 80—250 г/л получаются даже зеркально-блестящие покрытия, без трещин и отслаиваний. Катодный выход по току изменяется при этом мало. При корректировании электролита хлористым палладием в нем накапливаются ионы хлора, которые положительно влияют на качество покрытия; при их недостатке покрытия получаются темно-серыми, по мере накопления их до концентрации 250 г/л покрытия получаются зеркально-блестящими, прочно сцепленными с основой даже при толщине покрытия 100 мкм. При насыщении электролита ионами хлора покрытия получаются хорошего качества.

При исследовании влияния pH электролита на качество палладиевых покрытий было обнаружено, что при pH 7 –9 осадки получаются блестящими, без трещин, довольно большой толщины, но при pH 7 не рекомендуется работать, так как в процессе работы происходит подкисление раствора и pH снижается до 6, при этом электролит становится нестабильным, и наблюдается выпадение осадка. При увеличении pH до 10 качество покрытия ухудшается

Температуру электролита не рекомендуется повышать выше 35 °С, так как тогда улетучивается аммиак и происходит гидролиз сульфаминовой кислоты.

Палладиевые покрытия из сульфаминового электролита успешно прошли опытно промышленные испытания.

Покрытия палладием значительной толщины можно получить и из других электролитов. Так, С. И. Хотянович [13] предлагает следующий электролит для электроосаждения палладия толщиной до 20 мкм (г/л) при режиме процесса:

Палладий хлористый	20—50
Аммоний сернокислый	20—50
Аммиак (25 %-ный)	150—200
Соляная кислота (плотность 1,19 г/см³)	10- 25
Сахарин (или пиридин)	0,3—1,0
pH электролита	8—9,6
Плотность тока, А/дм²	0,2 1,6
Температура °С	18—25

Этот раствор находится в катодном пространстве; анолитом при этом служит 5 –10 %-ный раствор сернокислого аммония. Католит соединяется с анолитом с помощью ионитовой мембраны или диафрагмы из агар-агара, насыщенной сернокислым аммонием. Католит готовится растворением хлористого палладия в горячей соляной кислоте; полученный раствор медленно, при перемешивании добавляется к раствору аммиака и нагревается на водяной бане до полного растворения осадка; после этого в него вводят сернокислый аммоний и органическую добавку. Затем полученный электролит фильтруют, и он готов к употреблению.

Детали рекомендуется загружать в ванну с увеличением плотности тока на 30 % выше номинального в течение 60 с.

На качество покрытия изменение концентрации сернокислого аммония, сахарина и аммиака практически не влияет. Корректирование электролита заключается в восстановлении его первоначального состава по палладию и pH раствора; сернокислый аммоний практически не расходуется; добавка сахарина в количестве 0,8 г/л вводится после пропускания 1,5 А·ч л количества электричества.

После корректирования по соли палладия проводят фильтрацию электролита через слой активированного угля. После 30-кратного корректирования происходит значительное накопление посторонних солей, которое приводит к ухудшению качества покрытия; поэтому необходимо производить регенерацию электролита. Ее проводят химическим путем: восстановлением комплексных ионов палладия до металла; в качестве восстановителя рекомендуется использовать муравьинокислый натрий. Регенерацию производят следующим образом: электролит подкисляют соляной кислотой до pH 1.0 и нагревают до кипения. В горячий раствор прибавляют муравьинокислый натрий из расчета 5—6 г соли на 1 г металлического палладия, затем электролит кипятят в течение 1 –2 ч до полного восстановления палладия, после этого охлаждают до комнатной температуры. В результате частички палладия оседают на дно; раствор сливают, осадок фильтруют, промывают через фильтр 5 %-ным раствором соляной кислоты и несколько раз горячей дистиллированной водой. Осадок, оставшийся на фильтре, идет в дальнейшем на получение хлористого палладия.

Неполадки при работе электролита палладирования приведены в табл. 29.

Таблица 29. Неполадки в работе электролита палладирования и способы их устранения

Дефекты покрытия и неполадки	Возможные причины возникновения	Способы их устранения
Темный и рыхлый осадок палладия	Высокая плотность тока, недостаточное перемешивание	Снизить плотность тока, усилить перемешивание
Плохое сцепление покрытия с основой, шелушение	Электролит загрязнен ионами меди или органическими примесями	Фильтрация электролита через активированный уголь, проработка электролита при низкой плотности тока
Точечные дефекты на покрытии	Загрязнение электролита органическими примесями	Фильтрация электролита через активированный уголь
Покрытие пятнистое	Низкая кислотность	Корректирование pH
Малая скорость осаждения палладия	Малая концентрация палладия в электролите	Корректирование электролита по соли палладия

2. Электролиты для осаждения родия

Родий получил распространение благодаря своей высокой отражательной способности, а также твердости, износостойкости и большой химической стойкости в агрессивных средах. Причем отражательная способность родия, в отличие от серебра, не изменяется при действии на металл сернистых соединений. Коррозионные испытания на перепад температур, высокую влажность и 3 %-ный раствор NaCl также показали хорошую стойкость родиевых покрытий. Родий обладает не только высокой микротвердостью, но и сильными внутренними напряжениями (вследствие склонности поглощать водород).

В настоящее время уже накоплен большой объем сведений о работе в производственных условиях сульфатных и фосфатных электролитов, причем фосфатные электролиты используются для получения покрытий при малых толщинах (1—2 мкм). Все остальные разработанные электролиты такие, как аминонитратный, аминонитритный, перхлоратный не вышли за пределы лабораторных исследований

Сульфатные электролиты. Готовятся эти электролиты из соли родия и серной кислоты Свойства электролита в основном зависят от способа его приготовления, так как родий в сернокислом растворе образует комплексные соединения различного состава: желтый сульфат $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$ содержит родий в виде катиона $Rh(H_2O)_{n-m}(OH)^{3+-m}$; красная модификация $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$ не содержит свободных групп SO_4^{2-}. При 125 °С взаимодействием родия с серной кислотой получается желтый хлопьевидный осадок, в котором соотношение родия и SO_4^{2-} равно 2:3, увеличение температуры до 170—200 °С приводит к изменению этого соотношения до 1 : 3 и получается уже зеленый осадок; дальнейшее повышение температуры до 200—300 °С приводит к обогащению ионами SO_4^{2-}, но соотношение Rh к SO_4^{2-} остается равным 1 : 3. Поэтому в растворе в зависимости от приготовления могут находиться те или иные комплексы родия что выражается в окраске электролита и будет

сказываться на структуре и свойствах осадков родия. Из растворов, имеющих красную окраску, родий выделяется в виде порошка; из растворов желтого цвета можно получить плотные блестящие покрытия. Электролиты родирования состоят в основном из двух компонентов: 2—60 г/л родия (в пересчете на металл) и 50—300 г/л серной кислоты.

Для тонких покрытий используют мало концентрированные растворы, для получения осадков большей толщины — более концентрированные. Повышение температуры раствора, концентрации родия (рис. 11) и перемешивания (кривые *1*, *2*) приводят к повыше-

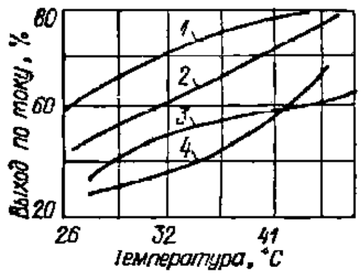

Рис. 11. Влияние температуры электролита и перемешивания на выход по току родия (содержание Rh в электролите 6 г/л) при плотности тока (А/дм²):
1 — 0,6; *2* — 1,2; *3* — 1,2; *4* — 2,5

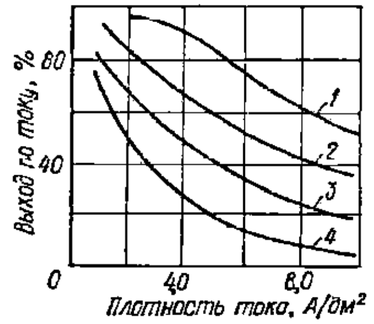

Рис. 12. Влияние плотности тока и концентрации родия (г/л) на выход по току (температура электролита 45 °С):
1 — 7,9; *2* — 5,3; *3* — 3,7; *4* — 2,1

нию выхода по току. Серная кислота мало влияет на процесс родирования, наиболее заметное влияние оказывает плотность тока (рис. 12). При высоких плотностях тока получаются напряженные покрытия, причем предельно допустимая плотность тока растет с концентрацией родия. Кривые катодной поляризации (рис. 13) имеют два ярко выраженных участка: участок значительной поляризации при малых плотностях тока, имеющий диффузионный характер, и участок крутого подъема в области больших плотностей тока, соответствующих химической поляризации.

Для изготовления родиевых зеркал А. Г. Самарцев рекомендует электролит, содержащий 2 г/л родия и 25—30 г/л H_2SO_4. В этом случае аноды из платины помещают в пористую диафрагму, анолитом служит раствор, содержащий 25—50 г/л H_2SO_4, плотность тока при этом 0,3—0,5 А/дм², температура — (18÷25) °С; за 15—30 мин получают покрытия толщиной 0,1—0,5 мкм с коэффициентом отражения 75 %. Для родирования металлизированной стеклянной поверхности рекомендуются растворы, имеющие повышенное содержание серной кислоты (50—100 г/л); электролиз ведут при плотности тока 0,1—5 А/дм² в течение 10—60 мин, причем блестящие покрытия могут быть получены только на хорошо отполированной подложке. Получение родиевых покрытий толщиной более 1 мкм затруднено вследствие образования трещин. Для получения осадков толщиной 5—12 мкм применяются более концентрированные растворы такого состава (г/л) при режиме процесса:

Родий (в пересчете на металл)	4,6 -6,0
Серная кислота	30—45
Температура, °С	48—55
Плотность тока, А/дм²	1,0—0,5

Осадки толщиной 25 мкм рекомендуется получать из раствора следующего состава (г/л) при режиме процесса:

Родий (в пересчете на металл)	10
Серная кислота	100
Температура, °С	50
Плотность тока, А/дм²	0,5

Применяется перемешивание электролита.

Необходимо отметить, что качество покрытия во многом зависит от чистоты исходных солей и кислоты, особенно вредны ионы хлора, которые способствуют переходу желтой модификации соли в красную. В электролите родирования вследствие большой агрессивности его накапливаются примеси многих металлов, причем все металлы, кроме никеля и индия, являются вредными и содержание их не должно превышать 2—3 мг/л. Примеси щелочных соединений вызывают пассивацию отдельных участков катода, что также ухудшает качество покрытия. Для удаления примесей приходится прибегать к регенерации электролита для высаживания родия в виде гидроокиси. Для снижения внутренних напряжений родиевых покрытий в электролиты родирования добавляют ряд соединений: к их числу относятся сернокислый магний, сульфамат магния, сернокислый алюминий, селеновая кислота и ее соли. В электролите следующего состава (г/л) и режима электролиза:

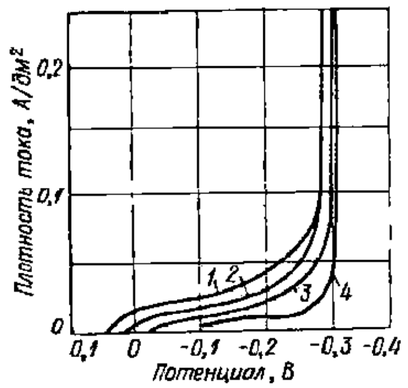

Рис. 13 Кривые катодной поляризации родия (г/л) в сульфатном электролите:
1 — 3,0, *2* — 2,4; *3* — 1,2, *4* — 0,6

Родий (в пересчете на металл)	10
Серная кислота	150
Сернокислый магний	50
Температура, °С	50 –60
Плотность тока, А/дм²	0,2—0,5

были получены осадки толщиной 10—12 мкм. Концентрация добавки селеновой кислоты в растворе меняется от 0,1 до 8,0 г/л, благоприятное ее воздействие проявляется в концентрированных растворах, причем покрытия содержат селен в небольших количествах. Исходными солями для приготовления электролита является хлористый родий, при его отсутствии электролит можно готовить из металлического родия. Рассчитанное количество хлористого родия растворяют в горячей воде при температуре 70—90 °С. К полученному раствору небольшими порциями добавляют 30—40 %-ный раствор щелочи, при этом осаждается желтый гидрат окиси родия; соотношение следующее: на одну часть $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ берут 5,7 г КОН. Полноту осаждения проверяют добавлением 1—2 капель фенолфталеина: если проба окрашивается, то это указывает на окончание реакции. Осадок промывают горячим 5 %-ным раствором K_2SO_4, затем на воронке Бюхнера его отделяют и промывают до отсутствия в растворе ионов хлора, после этого осадок промывают водой до удаления K_2SO_4. Гидроокись растворяют при нагревании и перемешивании в серной кислоте (1:1). Другие компоненты добавляют в растворенном виде и доводят водой до требуемого объема. Более простым является электрохимический способ растворения родия; при растворении родия при постоянном токе в серной кислоте на поверхности родия образуется пленка, предотвращающая его переход в раствор; использование для его растворения переменного тока делает процесс эффективным. Используя ток частотой 50 Гц, родий можно растворить в разбавленных серной и фосфорной кислотах с выходом по току 0,15—0,5 % при плотности тока 15—25 А/дм². При концентрации родия в растворе 1 г/л скорость его растворения уменьшается. Простота выполнения этого способа делает его перспективным для корректирования электролитов. Сульфатный электролит требует проработки током до 0,1—0,3 А·ч/л, родирование осуществляется с нерастворимыми платиновыми или родиевыми анодами. В процессе работы родиевый электролит загрязняется примесями металлов и органическими веществами. От органических примесей освобождается обработкой раствора активированным углем или добавлением в раствор 30 %-ной перекиси водорода из расчета 10—15 мл/л с последующим кипячением и фильтрацией.

При наличии в растворе примесей различных металлов прибегают к регенерации электролита - восстановления родия цинком. Окончание восстановления родия определяют по обесцвечиванию раствора. Выпавший осадок сначала обрабатывают при нагревании соляной кислотой (1:1), а затем азотной (1:1), после чего осадок тщательно отмывают от ионов хлора, высушивают и этот порошок используют для приготовления электролита. Для активирования деталей (чтобы не попадали ионы хлора в электролиты) применяется либо серная кислота, либо смесь азотной и серной кислот; можно применять катодную обработку в серной кислоте (10%-ной). Большая чувствительность сульфатного электролита ко всяким примесям требует тщательного выполнения всех технологических операций.

Фосфатные электролиты. Они позволяют получить тонкие и блестящие покрытия; коэффициент отражения покрытий, полученных из них, выше, чем у сульфатных. Приготавливают их растворением свежеосажденной гидроокиси родия в фосфорной кислоте и доводят кислотность раствора до 1. Растворение ведут при 80° С, что затрудняет регенерацию электролита, поэтому существует еще один метод приготовления электролита. К нагретому до 30 °С раствору хлористого родия по каплям при перемешивании добавляют 30 %-ную щелочь; переход розовато-желтой окраски в светло-желтую указывает на окончание реакции. Выпавший желтый гидрат отфильтровывают, промывают. Кислотность раствора во избежание гидролиза поддерживается на высоком уровне. Для получения покрытий с хорошей степенью отражения применяют следующий электролит (г/л) при режиме электролиза:

Родий (в пересчете на металл)	2
Ортофосфорная кислота	50
pH электролита	1,1—1,3
Температура, °С	18—20
Плотность тока, А/дм²	0,15

При повышенных температурах плотность тока может быть увеличена. Трещины начинают появляться при толщине 1—2 мкм, а при дальнейшем увеличении толщины наблюдается отслаивание покрытия. Фосфатный электролит также чувствителен к примесям и при их накоплении его подвергают регенерации. Для этого к раствору добавляют муравьинокислый натрий и раствор нагревают до кипения. Выпавший черный осадок отфильтровывают и обрабатывают азотной кислотой, при этом из осадка уходят примеси различных металлов. Оставшийся осадок восстанавливают в среде водорода при температуре 700 —800 °С. После этого родий смешивают с хлористым калием в соотношении 1:5 и нагревают в трубчатой печи в токе влажного хлора. При этом получают хлорородиат калия, который растворяют в воде и используют для приготовления электролита. Корректирование производят добавлением гидроокиси родия в смеси с фосфорной кислотой.

IV. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПРОЧИХ ПЛАТИНОИДОВ

1. Электролиты для осаждения платины

Электролитические осадки платины характеризуются высокой стойкостью к коррозии и истиранию, на их поверхности не образуются окисные и сульфидные пленки, поэтому платиновые покрытия могут применяться во многих отраслях промышленности. Платина значительно меньше применяется в промышленности, чем палладий и родий, так как она очень дефицитна и имеет высокую стоимость. На платиновой основе могут быть получены различные электролитические сплавы, обладающие большой стойкостью к износу, эрозии и коррозии, такие, как платина — родий, платина — палладий.

Электролиты платинирования могут быть как кислыми, так и щелочными, и практически всегда процесс электроосаждения идет с нерастворимыми анодами. Исходным продуктом для приготовления электролитов является хлорная платина $PtCl_4$ или хлорплатинат натрия $Na_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$.

Фосфатные электролиты. Состав этого электролита следующий (г/л) при режиме работы:

Платинохлористоводородная кислота	24
Натрий фосфорнокислый (двухзамещенный)	120
Аммоний » (двухзамещенный)	20
Плотность тока, А/дм²	0,1—0,5
Температура, °С	20—50

При этих условиях получают блестящие осадки толщиной 0,1—0,5 мкм, если толщина увеличивается блеск покрытия исчезает. В качестве промывной ванны для уменьшения потерь платины рекомендуется использовать фосфатный электролит с уменьшенной его концентрацией (4—8 г/л). Покрытия из фосфатного электролита пористы, причем даже при толщине 15 мкм выявляются единичные поры. Если электролиз вести с прерыванием тока на 1—2 мин через каждые 2 мин, то даже при комнатной температуре и плотности тока 0,1—0,2 А/дм² получаются плотные осадки толщиной до 20 мкм. Повышение плотности тока приводит к снижению выхода по току. Толстые покрытия платиной можно получить из следующего электролита: 24 г/л хлорплатината аммония, 120 г/л однозамещенного фосфата натрия при плотности тока 0,3—0,4 А/дм².

При длительном электролизе на катоде образуется губчатый осадок, который время от времени необходимо удалять, так как под ним продолжается рост плотного покрытия. Применение перемешивания или циркуляции электролита позволяет повысить плотность тока до 0,4—0,5 А/дм², и тогда при температуре 60 °С можно получить покрытия толщиной до 100 мкм. Электролит постоянно корректируется, чтобы концентрация платины в нем составляла 8 г/л. Интенсификация электролита достигается за счет применения ультразвука, тогда плотность тока может быть повышена в 2—5 раз, при этом покрытия получаются блестящими и, начиная с 5 мкм, беспористыми. Для правильной эксплуатации этой установки необходимо равномерное распределение ультразвукового поля в электролите.

Для приготовления фосфатного электролита каждый компонент состава отдельно растворяется в небольшом количестве воды; раствор хлорплатината натрия или хлорной платины вливают в раствор фосфорнокислого аммония, выпавший осадок хлорплатината аммония отфильтровывают и обрабатывают раствором фосфорнокислого натрия. Этот электролит можно также готовить одновременным растворением всех компонентов в воде с последующим их кипячением в течение 5—6 ч, после чего электролит должен иметь светло-желтый цвет. При накоплении в электролите ионов хлора (при постоянном корректировании хлорплатинатом аммония) работоспособность его снижается.

Диаминонитритные электролиты. Состав (г/л) и режим работы одного из таких электролитов следующий:

Платины диаминонитрит	10
Аммоний азотнокислый	100
Натрий азотнокислый	10
Аммиак 25 %-ный, мл/л	50
Плотность тока, А/дм²	6—12
Температура, °С	95

При приготовлении этого электролита к раствору платинохлористоводородной кислоты при нагревании до 85—90 °С постепенно добавляют азотнокислый натрий, взятый в десятикратном размере по сравнению с количеством платинохлористоводородной кислоты. При этом идут следующие реакции:

$$H_2(PtCl_6) + 2NaNO_2 = Na_2(PtCl_4) + 2NaCl + 2NO_2$$

$$Na_2(PtCl_4) + 4NaNO_2 = Na_2[Pt(NO_2)_4] + 4NaCl$$

тетранитроплатинит

Раствор тетранитроплатоата охлаждают и к нему приливают 5 %-ный раствор аммиака

$$Na_2[Pt(NO_2)_4] + 2NH_3 = Pt(NH_3)_2(NO_2)_2 + 2NaNO_2$$

Через некоторое время выпадает творожистый желтый осадок динитродиаминоплатины, который очищают многократной перекристаллизацией.

Диаминонитритный электролит позволяет работать при более высоких плотностях тока и осадки получаются менее пористыми. Недостатком этого электролита является работа при высокой температуре и поэтому быстрое удаление аммиака и частое его корректирование, кроме того электролит растворяет многие основы из нест-

ных металлов, поэтому их необходимо предварительно серебрить. На основе динитродиаминоплатины готовят электролиты с добавками серной и фосфорной кислот, из которых получают блестящие покрытия толщиной до 2—5 мкм. Хорошие результаты получены из электролита следующего состава: 8—10 г/л платины, 100—120 г/л ортофосфорной кислоты (плотность 1,6 г/см^3) при pH раствора 0,8—1,0. При плотности тока 0,5—0,6 А/дм^2, температуре электролита 20—70 °С и покачивании штанг могут быть получены покрытия до 15 мкм, но матовые; тонкие покрытия получаются с высокой отражательной способностью. Приготовляют этот электролит растворением диаминодинитроплатины в ортофосфорной кислоте при кипячении в течение 50—89 мин. Выход по току в этом электролите повышается при увеличении концентрации платины и ортофосфорной кислоты и снижается при увеличении плотности тока.

Щелочные электролиты. В этих электролитах можно осаждать платину без промежуточного подслоя. Для этого готовят щелочной электролит, смешивая водные растворы хлорплатината натрия и NaOH с последующим нагреванием в течение нескольких часов — раствор приобретает светло-желтую окраску. После этого в него добавляют небольшое количество серной и щавелевой кислот. Готовый электролит содержит 1 % платины и 0,5 % свободного NaOH. Выход по току при температуре 65—80 °С и плотности тока 1—5 А/дм^2 приближается к 100 %. По мере работы в этих электролитах накапливаются карбонаты и образуется нерастворимый шлам, который ухудшает работу электролита. Для повышения стабильности электролита NaOH заменяют КОН, тогда такой электролит имеет следующий состав: 20 г/л платиновой кислоты, 15 г/л КОН при плотности тока 0,75 А/дм^2 и температуре 70—80 °С. Накопление карбонатов до 30 г/л не сказывается на стабильности электролита.

Для получения эластичных покрытий рекомендуется электролит с сульфаминовой кислотой. Для этого 10—40 г диаминодинитритплатины растворяют при нагревании в 15—200 мл водного раствора сульфаминовой кислоты. Электролиз ведут при плотности тока 2,1—10,7 А/дм^2 и температуре 65—100 °С. Покрытия с высокой эластичностью получаются из солянокислого раствора, причем с растворимыми платиновыми анодами, что значительно упрощает работу электролита. Состав раствора (г/л) при режиме процесса следующий:

Платина (в пересчете на металл)	15—25
Соляная кислота (плотность 1,19 г/см^3)	10—300
pH электролита не выше	2,2
Плотность тока, А/дм^2	3,6
Температура, °С	45—75

Покрытия получаются толщиной до 25 мкм.

2. Электролиты для осаждения рутения

Рутениевые покрытия в настоящее время не используются на практике, а между тем свойства металлургического рутения указывают на эффективность применения его для покрытия электрических контактов кроме того, рутений менее дефицитен, чем платина и родий. К сожалению, технология получения рутениевых покрытий недостаточно отработана, но при усовершенствовании ее рутениевые покрытия могут с успехом заменить родиевые и платиновые.

Рутений способен проявлять различные степени валентности (до 8) и при определенных условиях может переходить из одного

валентного состояния в другое. Первые работы по электроосаждению рутения были проведены еще в конце прошлого века, но данных по этому вопросу еще очень немного. Большинство рекомендаций по осаждению рутения основано на использовании нитрозосоединений. Разработаны электролиты на основе нитрозосульфатных, нитрозохлоридных, нитрозофосфатных и некоторых других соединений рутения. Один из таких электролитов содержит: 4 г/л нитрозохлорида рутения, 20 мл/л серной кислоты; работает он при температуре 40° С и плотности тока 2,1 А/дм^2. Из этого электролита получаются покрытия хорошего качества до 5 мкм. Перевод металлического рутения в растворимые в воде соединения осуществляется несколькими способами: оплавлением со смесью гидроокиси и нитрата калия, замораживанием газообразных продуктов хлорирования рутения при низких температурах, воздействием щелочного раствора гипохлорита и раствора персульфата. Рутений растворяется в щелочной среде при завешивании его в качестве анода, при этом образуются соединения различной валентности.

Рутений переводят в растворимое состояние сплавлением его с азотнокислым и едким кали в соотношении 1 : 8 : 2,6. Щелочь предварительно расплавляют в серебряном тигле, после чего в него вводят небольшими порциями смесь рутения с селитрой. Получается расплав зеленого цвета, который выливают на стальную или кафельную плиту для охлаждения массы, при этом она приобретает оранжевую окраску. В результате растворения этого расплава получается смесь рутенатов. Для получения требуемого соединения рутения используют два способа: 1) окисление рутения с последующей отгонкой окислов в соляную кислоту; 2) образование гидроокиси или нитрозогидроокиси рутения.

По первому способу к раствору рутенатов по каплям добавляют серную кислоту для нейтрализации свободной щелочи и получения слабокислой реакции, после этого вводят бромат натрия и небольшое количество периодата калия. Перегонку проводят при нагревании в слабом противотоке воздуха. Образующуюся при этом четырехокись рутения RuO_4 в виде бурых паров улавливают в поглотительных сосудах с соляной кислотой. В результате получают ацидокомплексное соединение рутения $H_2(RuOHCl_5)$. Этот способ требует специального оборудования.

По второму способу обработкой едкой щелочью, к сожалению, полного осаждения достигнуть не удается; лучшие результаты получаются при осаждении этиловым спиртом. Рутений полностью выделяется в виде черного осадка гидроокиси. При растворении полученного осадка в разбавленной соляной кислоте образуется комплексное соединение такого же типа, что и в предыдущем случае. Переход этого соединения в нитрозосоединение производится нитрованием. При нагревании до выпаривания соединения $H_2(RuOHCl_5)$ с азотной кислотой образуется нитрозонитрат $RuNO(NO_3)_3$. При добавлении к этому соединению концентрированной соляной кислоты и выпаривании при температуре 120 °С получается нитрозотрихлорид $RuNOCl_3 \cdot H_2O$. Сернокислый электролит готовят добавлением концентрированной серной кислоты к раствору $H_2(RuOHCl_5)$ и выпариванием до появления белых паров SO_3. Полученный осадок растворяют в дистиллированной воде.

Электролиз с этими растворами проводят при температуре 50—70 °С с нерастворимым платиновым анодом. Исследования катодной поляризации показали, что рутений выделяется с большим персна-

пряжением, характерным для платиновых металлов. Увеличение содержания серной кислоты значительно улучшает внешний вид покрытий, они получаются светлыми и полублестящими. Электролиты рутенирования агрессивны и в них происходит подтравливание основы из неблагородных металлов, которую рекомендуется защищать подслоем серебра или золота. Для того чтобы не было нарушения валентного состава электролита, анодную плотность тока не рекомендуется увеличивать выше 0,3 А/дм². Еще более эффективным для увеличения стабильности электролита является разделение катодного и анодного пространства, для чего используют керамическую диафрагму; анолит — 90 %-ный раствор сульфата калия. Применение диафрагмы стабилизирует работу электролита и повышает выход по току. В результате исследований предложены следующие составы электролитов (табл. 30).

Таблица 30. Электролиты рутенирования

Компоненты (г/л) электролита и режим электролиза	Нитрозохлоридный электролит	Сернокислый электролит
Рутений (в пересчете на металл)	4	6
Серная кислота	5—7	150—180
Плотность тока, А/дм²	1—1,5	2—2,5
Температура, °С	65—70	60—65

Введение в нитрозохлоридный электролит 0,5 г/л тиомочевины позволяет получать блестящие покрытия. Преимуществом сернокислого электролита является его более простая и доступная методика приготовления. Полученные в этих электролитах рутениевые покрытия легко полируются и долго сохраняют отражательную способность.

Существует еще хлористый раствор рутенирования, способ приготовления которого значительно проще описанных выше, хотя и значительно продолжительнее: это растворение рутения переменным током в соляной кислоте. Для этого рутениевый порошок насыпают на дно сосуда, подводят к нему ток с помощью платиновой проволоки, предварительно изолировав ее от контакта с электролитом, и тогда в соляной кислоте (36,5 г/л) при плотности переменного тока 50 А/дм² и комнатной температуре за 25 ч можно получить раствор, содержащий 8 г/л рутения. Электролит на основе этого раствора имеет следующий состав: 2,0—3,5 г/л рутения (в пересчете на металл) и 7—9 г/л соляной кислоты.

Для получения хорошего качества покрытия эффективным оказалось наложение несимметричного переменного тока.

Химическое рутенирование. Рутениевые покрытия сложно получить электролитическим путем, тем более интересно нанесение его химическим путем.

Получают рутениевые покрытия применением в качестве восстановителя борогидрида натрия $NaBH_4$. Для этого используют раствор следующего состава (г/л):

Гидроксонитрозорутений (в пересчете на металл)	0,5—4,0
Гидроксиламин сернокислый	0,41—3,30
Динатриевая соль кадмиевого комплекса этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА — $CdNa_2$)	0,1—6,0
Едкий натр	4,0—160,0
Борогидрид натрия	0,5—4,0

Температура раствора 20—50 °С; плотность загрузки деталей в электролит 2—3 дм²/л. Добавки динатриевой соли кадмиевого комплекса этилендиаминтетрауксусной кислоты и гидроксиламинсульфата применяются в этом растворе в качестве стабилизаторов.

При увеличении концентрации рутения скорость его восстановления увеличивается линейно. Максимальная скорость восстановления достигается при 2 г/л борогидрата натрия в растворе, заметное ее снижение при увеличении борогидрида натрия объясняется уменьшением стабильности раствора. Щелочность раствора не влияет на скорость рутенирования, однако при этом увеличивается стабильность раствора. Предположительно, в восстановлении трехвалентного рутения до нулевого состояния принимают участие продукты гидролиза BH_4^-.

При увеличении температуры до 20—50 °С скорость осаждения рутения и выход металла по BH_4^- линейно увеличиваются, при дальнейшем увеличении температуры раствор становится нестабильным. С увеличением продолжительности осаждения рутениевых покрытий скорость их образования постепенно уменьшается. В интервале плотности загрузки от 0,5—4,0 дм²/л скорость рутенирования снижалась от 2,4 до 1,5 мкм за 30 мин.

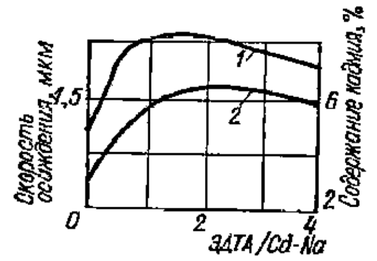

Рис. 14. Зависимость скорости образования покрытия и содержания кадмия в покрытии от отношения ЭДТА — $CdNa_2$ в растворе:
1 — скорость образования покрытия; *2* — содержание кадмия в покрытии

Кривая влияния стабилизирующей добавки ЭДТА — $CdNa_2$ (рис. 14) проходит через максимум. Стабилизирующим действием обладают ионы кадмия, так как восстановление трехвалентного рутения в присутствии меченого двухвалентного кадмия показало, что кадмий включается в покрытие, причем количество его пропорционально количеству осажденного рутения. Кадмий равномерно распределен по толщине покрытия и при увеличении концентрации ЭДТА — $CdNa_2$ в растворе может достигать 8 % в покрытии (кривая 2, рис. 14).

Для получения покрытий, не содержащих кадмий, в качестве стабилизатора раствора рутенирования надо использовать гидроксиламинсульфат. Раствор, содержащий 2 г/л гидроксиламинсульфата стабилен в работе; но скорость образования покрытия снижается до 0,5 мкм за 30 мин. Перемешивание раствора незначительно увеличивает скорость осаждения рутения. Необходимо обратить внимание, что в неперемешиваемых растворах после прекращения роста покрытия металл чаще всего выпадает во всем объеме раствора.

а в перемешиваемых — растворы остаются стабильными и поддаются корректированию. Полученные рутениевые покрытия содержат около 1 % бора.

3. Электролиты для осаждения иридия

Иридий и осмий — самые тугоплавкие металлы платиновой группы. Это и определяет область их применения.

Иридиевые покрытия получают из расплавов смеси цианидов (70 % NaCN и 30 % KCN). Температура плавления смеси 490 °С. Иридин вводят в расплав электролитическим растворением с помощью переменного тока. Осаждение металла ведут при 600—700 °С и плотности тока 1,1—4,3 А/дм^2. Предполагается, что иридий образует комплексное соединение $K_3Ir(CN)_6$, при этом осадки получаются светлыми, мелкокристаллическими, хорошо сцепленными с основным металлом. Цианистые электролиты из-за большой токсичности могут найти ограниченное применение.

Из водных растворов иридий выделяется с небольшим выходом по току. Электролит на основе хлориридиевой кислоты H_2IrCl_6 дает блестящие покрытия; электролиз в этом случае необходимо вести при плотности тока 6,6 А/дм^2 и температуре 60 °С, выход по току при этом всего 6 %. Хлориридиевая кислота может быть заменена ее солью, и тогда иридиевые покрытия толщиной 1—2 мкм получают из электролита следующего состава (г/л) при режиме процесса:

Аммония хлориридат	6—8
Серная кислота	0,6—0,8
pH электролита	1,4—1,7
Плотность тока, А/дм^2	0,1
Температура, °С	18—25
Выход по току, %	20—30
Аноды	Платиновые

Хорошие покрытия были получены из фторидного электролита. Для приготовления такого электролита на 100 мл воды растворяют 1 г $IrCl_3$, 0,6 г $(NH_4)_3BO_3$ и 1,4 г NH_4F, кроме того, добавляют 0,5 мл спирта и медленно нагревают до кипения; затем раствор фильтруют, добавляют 0,1 мл аммиака и воду до первоначального объема. Электролиз ведут при комнатной температуре и плотности тока 2 А/дм^2.

Более подробно исследованы сульфаминовые электролиты. При ведении электролиза при температуре 90 °С выход по току может быть 63 %, но с истощением электролита выход по току будет снижаться, он снижается также при повышении плотности тока. Выявлено благоприятное действие на работу ванны переменного тока, подаваемого с помощью дополнительных иридиевых электродов — это приводит к повышению выхода по току.

Оптимальный состав сульфаминового электролита следующий (г/л) при режиме работы:

Иридия хлорид	5—15
Сульфаминовая кислота	25—50
Плотность тока, А/дм^2:	
на катоде	0,2—0,6
на аноде	10—20
переменного	10—50
Температура, °С	50—80
Аноды	Иридий или платина

Из этого электролита можно получить иридиевые покрытия толщиной до 25 мкм. Иридий и осмий с выходом по току, близким к 100 %, и хорошего качества можно получить из кислого электролита, в состав которого входит соль осаждаемого металла (10—100 г/л) и комплексообразователь в пятикратном количестве по сравнению с солью металла. В качестве комплексообразователя чаще применяют тиомочевину или ее алкил- или арилпроизводные. В таком случае осаждаемый металл находится в виде одновалентных ионов; для стабильности в раствор вводят восстановители — спирты или сульфаты. Электролиз при этом ведут с интенсивным перемешиванием при температуре 60—90 °С и плотности тока 0,5—0,8 А/дм^2.

Одной из основных трудностей, с которой связано осаждение иридия, является приготовление электролита. В связи с этим большой интерес представляет процесс растворения иридия под действием переменного тока. Определялась растворимость иридия в соляной, серной и сульфаминовой кислотах под воздействием переменного тока. Оптимальные условия растворения иридия следующие: 182,5 г/л соляной или 245 г/л серной кислоты; температура электролита 20—25 °С, переменный ток 20—40 А/дм^2. Выход иридия по току в сернокислых растворах 2,5—3 %, в хлоридных — 3—5 %. Было обнаружено, что в сульфаминовом электролите с повышением температуры растворимость иридия уменьшается; повышение же концентрации сульфаминовой кислоты при плотности тока до 50 А/дм^2 увеличивает растворимость иридия. Оптимальный вариант растворения иридия в сульфаминовой кислоте следующий (г/л): берется 97,0—145,5 г/л сульфаминовой кислоты при температуре раствора 18—20 °С и плотности тока 25 А/дм^2, тогда выход иридия по току 3—5 %.

Чрезвычайно важная и интересная задача — осаждение иридия на молибден. Технология покрытия молибдена заключается в следующем: обезжиривание в ацетоне, затем химическое травление молибдена при температуре 80—90 °С в электролите из 100 г/л едкого натра и 100 г/л железистосинеродистого калия. При этом необходимо осуществлять непрерывное перемешивание.

Осаждение иридия из сернокислого электролита следующего состава (г/л) при режиме процесса:

Иридия соль (в пересчете на металл)	10
Аммония сульфат	100
Тиомочевина	20
Глицерин	7
Серная кислота до pH	2
Плотность тока, А/дм^2	7
Температура, °С	70

Осаждение иридия из сульфаминового электролита следующего состава (г/л) при режиме работы:

Иридия соль (в пересчете на металл)	5—7
Сульфаминовая кислота	50
Температура, °С	70—80
pH раствора	1
Плотность тока, А/дм^2	1—2

При работе с этими электролитами необходимо интенсивное перемешивание. Сульфаминовый электролит допускает работу в холодном состоянии при одновременном повышении плотности тока до 4 А/дм^2.

Из сернокислого электролита получаются пористые осадки толщиной 0,8—1,0 мкм. Максимальная толщина покрытий из сульфаматного электролита составляет 3 мкм; эти покрытия получаются мелкокристаллическими, плотными, с хорошей адгезией к молибдену.

4. Физико-химические свойства покрытий металлами платиновой группы

Все металлы платиновой группы характеризуются высокой химической стойкостью; на воздухе они покрываются тонкой окисной пленкой и длительное время сохраняют первоначальный вид. Основные физико-химические свойства их приведены в табл. 31. Платиновые покрытия стойки в агрессивных средах и не окисляются даже при 110 °С, поэтому они применяются для работы при высокой температуре в коррозионной атмосфере. Коэффициент отражения платины в видимой части спектра 70 %, в инфракрасной — 96 %. Платиновые покрытия также характеризуются высокой стойкостью в условиях механического и эрозионного износа и поэтому пригодны для покрытия электрических контактов.

Таблица 31. Физико-механические свойства платиновых металлов

Металл	Атомная масса, г	Плотность при 20° С, г/см³	Температура плавления, °С	Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	Отражательная способность, %	Предел прочности, МПа	Микротвердость металла, МПа	
							отожженного	электролитического
Рутений	101,70	12,40	2250	7,1—7,6	63		2 400—4 300	9 000—10 000
Родий	102,91	12,44	1960	4,7	80	48,0	1 400	8 000—9 000
Палладий	106,70	12,02	1552	10,0	62	18,5	370—400	2 000—4 000
Осмий	190,20	22,50	3000	9,5	—	—	3 330—7 600	—
Иридий	193,10	22,42	2410	5,3	70	23,0	2 000—2 400	9 000
Платина	195,23	22,42	1769	9,8	67	14,3	370—420	2 000—4 000

Палладий по химической стойкости и твердости уступает родию и платине, но благодаря тому, что он менее дефицитен, находит все большее применение. Палладий легко адсорбирует водород, который неблагоприятно действует на прочность сцепления с металлом основы. Свойства палладиевых покрытий в значительной мере связаны с условиями их получения, в частности с возникающими внутренними напряжениями. Предполагается, что выделяющийся при электроосаждении водород внедряется в кристаллическую решетку палладия, что сопровождается увеличением его объема; удаление водорода связано со сжатием осадка и соответственным появлением трещин и отслаиванием покрытия от основы. Внутренние напряжения в палладиевых покрытиях, полученных из фосфатного электролита, достигают 70 000 МПа, для аминохлоридного электролита — 20 000—40 000 МПа. Износостойкость палладиевых покрытий, полученных из аминохлоридных электролитов, выше, чем из остальных. Сравнительные характеристики палладиевых покрытий, полученных из разных электролитов, приведены в табл. 32.

Таблица 32. Физико-механические свойства палладиевых покрытий

Характеристика покрытия	Тип электролита		
	сульфаматный	аминохлоридный	бромидный
Отражательная способность, %	70	64	58
Минимальная толщина беспористости, мкм	5,0	3,0	1,0
Минимальная толщина начала растрескивания покрытия, мкм	7,0	15,0	50,0
Микротвердость, МПа	3 100	2 600	2 200
Начальные внутренние напряжения, МПа	24 000	19 000	19 000
Эластичность, %	1,2	3,0	14,0
Среднее истирание контактной поверхности при толщине 5 мкм, мкм	1,7	1,3	5,0

Отжиг при 300—350 °С улучшает эластичность палладиевых покрытий, но при этом снижается их микротвердость. Переходное электрическое сопротивление палладиевых покрытий выше, чем серебряных. Наиболее высоким переходным сопротивлением обладает родий, даже рутений имеет некоторые преимущества перед родием. Износостойкость палладиевых покрытий по сравнению с серебряными выше в 100—130 раз. Наиболее стойкими к износу оказались покрытия, полученные из аминохлоридного электролита. Сильное влияние на электрические характеристики оказывают те материалы, которые соприкасаются с покрытиями. Из органических материалов наибольшее влияние на переходное сопротивление оказывают пары нитроэмали, бакелитового лака и перхлорвиниловой смолы из-за возникающих на поверхности пленок. Необходимо помнить, что палладий обладает высокой каталитической активностью и может способствовать протеканию нежелательных реакций и образованию более прочных пленок на поверхности.

Родий обладает самой высокой отражательной способностью из всех платиновых металлов. Коэффициент отражения родия в видимой части спектра несколько ниже, чем у серебра, но в ультрафиолетовой части практически не изменяется в атмосфере сернистых соединений и повышенной влажности. Коррозионные испытания родиевых покрытий при периодическом изменении температуры и влажности среды, а также в 3 %-ном растворе поваренной соли показали их высокую стойкость. Микротвердость электролитического родия в 6—10 раз выше, чем полученного металлургическим путем — это связано с получением мелкозернистого покрытия, а также с включением водорода в осадок, что определяет высокие внутренние напряжения, которые приводят к возникновению сетки трещин. Удельное электрическое сопротивление родия значительно ниже, чем

платины и, кроме того, он не окисляется до температуры 550 °С, благодаря чему переходное сопротивление остается стабильным. Механические свойства родия; твердость и износостойкость значительно лучше, чем у остальных платиновых металлов, а это существенно повышает надежность изделий с этим покрытием. Высокая износостойкость родиевых покрытий наблюдалась при работе трущейся пары из сплавов палладий — серебро или золото — медь. Важно еще подчеркнуть правильность выбора пары, трущейся с родием, чтобы она не была одинаковой по твердости с родием, иначе будет наблюдаться выкрашивание родиевого покрытия. Выбор толщины родиевого покрытия определяется его назначением: для повышения стойкости трущихся контактов — 1—3 мкм, для покрытия отражателей — 0,1 —0,2 мкм, для защиты от потускнения — до 1 мкм; толщина покрытия для контактов зависит также от давления и силы тока.

Рутений менее дефицитен, чем платина и родий, и значительно дешевле; как видно из табл. 31, рутений имеет наибольшую твердость и температуру плавления, он легко пассивируется на воздухе и очень хорошо противостоит действию агрессивных сред. На него не действуют разбавленные и концентрированные кислоты и щелочи. Рутений стоек к воздействию соединений фосфора и азота, в ряде случаев он превосходит по химической стойкости палладий, родий и платину, он более устойчив к воздействию серы. Пленки сернистых соединений, образующиеся на поверхности, отрицательно сказываются на переходном электрическом сопротивлении. При обычных и повышенных температурах на воздухе и в среде, богатой кислородом, рутений не тускнеет и сохраняет блеск, что позволяет использовать его при покрытии отражателей. Рутений в отличие от платины и палладия не поглощает водорода и не образует гидридов. Несмотря на хорошие физико-механические свойства рутений недостаточно широко используется в промышленности. Одной из причин этого является сложность изготовления деталей из рутения вследствие высокой температуры плавления, высокой твердости и хрупкости. Рутений подвергается высокотемпературному окислению, как и родий; образующаяся окисная пленка обладает хорошей электропроводностью.

Иридий и осмий — самые тугоплавкие металлы платиновой группы. Стойкость иридия против окисления при высоких температурах является основным фактором, определяющим область его применения. Осадок иридия на молибдене, отожженный при 1000 °С, хорошо защищает основной металл от окисления. Иридий отличается высокой износостойкостью и возможно, что иридиевые покрытия или электролитические сплавы на основе иридия окажутся хорошим износостойким материалом в условиях высокотемпературного трения. Другие механические и электрические свойства иридия и осмия мало исследованы.

5. Электролитическое осаждение платины и палладия на титан

При электролизе с нерастворимыми анодами вместо графитовых [illegible] применять платинированные титановые аноды. Получают их следующим образом: титан обезжиривают в парах трихлорэтилена, травят в кислом растворе, содержащем ионы фтора, после этого наносят слой платины (завешивая детали под током), из раствора следующего состава (г/л) при режиме электролиза:

Платины диаминодинитрид	50
Аммония фосфат	20
» гидроокись	50
Плотность тока, А/дм ^{2}	1,0—5,4
Температура, °С	90

Титановый анод вследствие образования при анодной поляризации плотной окисной пленки не проводит электрический ток. Покрытый тонким слоем платины он работает нормально, так как окисная пленка формироваться не может, причем платинированные титановые аноды остаются работоспособными даже при наличии пористого платинового слоя. Основная трудность при получении платинированного титана заключается в том, что поверхность титана даже в обычных условиях покрыта толстым слоем окислов, препятствующим получению прочно сцепленного покрытия.

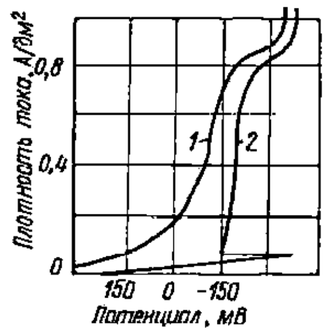

Рис. 15. Влияние природы металла электрода на катодную поляризацию в щелочном электролите

Покрытия платиной можно осуществлять из аминонитритного электролита, но он обладает низким выходом по току. Возможно также получение платинового слоя из щелочно-платинатного раствора.

Поляризационные кривые, приведенные на рис. 15, снятые в щелочном электролите на платинированном чистом титане, показывают, что процесс разряда комплексных ионов платины на чистом титане (кривая *2*) происходит значительно медленнее по сравнению с платинированным титаном (кривая *1*). Это говорит о том, что процесс торможения обусловлен пассивацией поверхности титана. Это же было подтверждено анализом кривых изменения потенциала электрода при включении и выключении поляризующего тока. Характер изменения потенциала электрода зависит от природы основного металла. Осциллографическими исследованиями было доказано, что в щелочноплатинатном растворе поверхность медного электрода активирована: сразу же покрывается тонким слоем платины, препятствующим образованию окисной пленки, и в дальнейшем работает как платиновый электрод. В аминонитритном электролите также не все металлы сохраняют активное состояние: поверхность титана даже после активирования в этом электролите находится в пассивном состоянии. Активированию его поверхности способствуют ионы водорода, но в первый момент водород блокирует всю поверхность титана и не дает возможности комплексным ионам платины разрядиться на поверхности; после выключения тока водород частично удаляется с поверхности и при повторном включении анионы платины, адсорбировавшиеся на освободившихся участках, могут разрежаться. На пассивных участках происходит дальнейшее выделение водорода, а значит активирование этих участков. Периодически повторяя включение и выключение тока, можно обеспечить осаждение платины по всей поверхности титана. На основании этих данных можно сделать вывод, что осаждение платины на титане лучше вести не на постоянном токе, а на импульсном. Кроме того, чтобы избежать растрескивания платиновых гальвано-

покрытий, поверхность титана необходимо тщательно подготовить. В качестве электролита платинирования следует применять электролит следующего состава: 30—40 г/л гексагидроксоплатината натрия, 20—30 г/л едкого натра, 10—15 г/л азотнокислого натрия при катодной плотности тока 0,3—1,2 А/дм^2 и температуре электролита 20—60° С. Осаждение следует вести 10-секундными импульсами с перерывами в 5 с. Из этого электролита можно нанести платиновое покрытие толщиной до 5 мкм, если же необходимо нарастить бо́льшую толщину, то электроосаждение следует вести из кислого электролита. Для обеспечения прочного сцепления платины с титаном необходимо активировать его поверхность в 80 %-ном растворе серной кислоты при температуре 90° С в течение 2—3 мин. В результате такой подготовки на поверхности титана формируется слой гидрида титана, способствующий более прочному сцеплению с платиной. После осаждения платинового покрытия электроды необходимо обжечь при температуре 500—600° С в течение 10—15 мин

Полученные таким способом платинированные электроды были испытаны в качестве нерастворимых анодов при электролизе соляной, серной и азотной кислот при плотности тока до 10 А/дм^2 Испытания прошли успешно, платинированный титан не отличался от платиновых анодов.

В ряде случаев вместо платинированного титана в качестве нерастворимых анодов можно использовать палладированные аноды (например, при палладировании в щелочных и нейтральных электролитах). Кроме того, палладированный титан можно использовать для защиты от коррозии в условиях сильно агрессивной среды.

Исследование изменения потенциала палладиевого электрода в щелочном электролите позволило установить некоторые закономерности, которые показывают, что в щелочном электролите область выделения палладия четко отделена от области совместного выделения палладия с водородом.

В щелочных и фосфатных электролитах на титан можно осаждать слой палладия толщиной до 5 мкм. При наращивании более толстых слоев происходит растрескивание и отслаивание палладия. Для получения покрытий с малыми внутренними напряжениями и прочным сцеплением с поверхностью титана разработан электролит с добавкой сахарина.

Проведенные испытания палладированных электродов показали, что они могут применяться в качестве нерастворимых анодов при электролизе нейтральных и щелочных растворов. Палладиевые покрытия обеспечивают защиту от коррозии поверхности титана даже в горячем концентрированном растворе серной кислоты

Поверхность титана перед нанесением палладиевого покрытия готовят точно так же, как и перед платинированием. Для того чтобы платинированные и палладированные аноды хорошо работали, необходима тщательная подготовка поверхности титана перед покрытием и соблюдение рекомендуемого режима электролиза при покрытии.

V. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Редкими называют металлы, которые мало распространены в природе и отличаются сложностью и стоимостью получения и переработки. К таким элементам относятся индий и рений, которые в

настоящее время используются в гальванотехнике. Технология электроосаждения их продолжает разрабатываться и совершенствоваться с учетом областей их применения.

1. Электролиты для осаждения индия

Применение индия определила его высокая стойкость против коррозии в среде минеральных масел и продуктов их окисления, низкий коэффициент трения и устойчивость к атмосферным воздействиям. Индиевые покрытия используются для повышения отражательной способности рефлекторов, в качестве антифрикционных покрытий и для защиты от коррозии в специальных средах. К сожалению, индий обладает малой твердостью и узкой областью рабочих температур, в связи с этим широкое распространение получили сплавы индия, улучшающие эти свойства. Так, электролитический сплав индия со свинцом хорошо зарекомендовал себя в условиях трения без смазки. Сплав индия с таллием характеризуется сверхпроводимостью при низких температурах, сплавы индий-кадмий, индий-цинк во много раз лучше сопротивляются коррозии, чем чистые кадмиевые или цинковые покрытия. Хорошими антифрикционными свойствами обладают и другие индиевые сплавы: индий — никель, индий — кобальт, индий — серебро. Ценными свойствами обладает сплав индий — палладий Индиевые покрытия можно получить из различных электролитов: цианистых, сернокислых, сульфаматных, тартратных, борфтористоводородных. Составы наиболее употребляемых электролитов приведены в табл. 33.

Таблица 33. Электролиты индирования (температура электролита 18—25° С)

Компоненты электролита (г/л) и режим электролиза	Тип электролита			
	сернокислый	борфтористоводородный	тартратный	сульфаматный
Индий сернокислый	50	—	—	—
» (в пересчете на металл)	—	20—25	20	—
» сульфаматный	—	—	—	105
Алюминий сернокислый	12	—	—	—
Натрий »	10	—	—	—
Желатина	10	—	-	—
Борфтористоводородная кислота	—	10—20	—	—
Аммоний борфтористоводородный	—	—	—	—
Борная кислота	—	5—10	—	—
Клей столярный	—	1—2	—	—
Натрия битартрат	—	—	200—250	—
Аммоний сернокислый		—	40	—
Натрий хлористый	—	—	60—80	45
Аммиак (25%-ный) мл/л	—	—	250	—
Натрия сульфамат	—	—	—	150
Сульфаминовая кислота	—	—	—	26
Декстроза	—	—	—	8,0
Триэтаноламин	—	—	—	2,3
pH электролита	2,0—2,7	—	9,0—10,5	3,5
Плотность тока, А/дм^2	3	2—3	0,5—2,5	до 11

В щелочных растворах индий растворяется, образуя неустойчивые соединения; введение в электролит глюкозы или декстрозы значительно повышает его стабильность, электролиз при этом ведут с нерастворимыми анодами.

Наиболее надежными в работе являются сернокислые электролиты: они имеют высокую рассеивающую способность, допускают применение растворимых индиевых анодов, причем анодный выход по току превышает катодный, поэтому наряду с растворимыми анодами завешивают свинцовые нерастворимые, что способствует стабилизации кислотности электролита. Выход по току в этом электролите повышается с увеличением значения pH, при оптимальном pH (2—2,7) выход по току составляет 60—80 %, рекомендуется перемешивание электролита.

Готовят электролиты растворением металлического индия в горячей серной кислоте (разбавленной). Затем раствор фильтруют и корректируют по pH. В борфтористоводородных электролитах применяются комбинированные аноды. Как видно из табл. 32, диапазон плотностей тока довольно широк благодаря большой растворимости компонентов. Кислотность раствора не должна быть больше 2, иначе могут выпасть в осадок основные соли индия, но при слишком малом pH диапазон рабочих плотностей тока сужается. Электролит готовят также растворением металлического индия в борфтористоводородной кислоте с добавлением 30 %-ного раствора перекиси водорода из расчета 1—2 мл на 1 г металла. Тартратный электролит имеет рассеивающую способность выше, чем сернокислый, и высокий катодный выход по току (80—95 %), анодный выше 100 %. Наибольший выход по току достигается при использовании сульфаматного электролита; катодный и анодный выходы по току приближаются к 90 %.

Под влиянием фотохимического процесса происходит потемнение раствора и снижается его работоспособность. Ингибитором этого процесса является триэтаноламин; работоспособность электролита восстанавливают активированным углем.

2. Электролиты для осаждения рения

Рений характеризуется высокой температурой плавления (3180° С), сравнительно высокой микротвердостью, химической стойкостью при обычных температурах к кислороду, галогенам, разбавленным соляной и серной кислотам. Рениевые покрытия используются для повышения жаростойкости и износостойкости деталей и защиты их от коррозии.

Электроосаждение рения можно вести из следующих электролитов: сульфатного, щавелевокислого, фосфатного, лимоннокислого и др. В щавелевокислом, лимоннокислом и фосфатных электролитах выход по току рения не превышает нескольких процентов. Наиболее перспективными электролитами ренирования являются сернокислые и аммонийносернокислые; для покрытия тугоплавких металлов предложен электролит следующего состава: 11—15 г/л перрената калия 3,5 г/л серной кислоты (pH 1) при температуре электролита 70 °С и плотности тока 8—15 А/дм^2. Выход по току в этом электролите составлял 13—15 %. Перренат калия может быть заменен аммонием.

Состав сульфатноаммонийного электролита следующий: 15 г/л перрената калия 200 г/л сернокислого аммония; pH электролита

равна 1, температура электролита 70 °С, плотность тока 15 А/дм^2, выход по току 25—28 %.

Электролиз во всех случаях ведут с нерастворимыми анодами. Добавка серной кислоты и сернокислого аммония приводит к сдвигу поляризации рения в положительную сторону и тем самым ведет к повышению выхода по току; предполагается, что эта добавка активирующе действует на катод. К сожалению, из всех перечисленных электролитов можно получать осадки небольшой толщины, для покрытия осадков большей толщины (до 25 мкм) предлагается многократное наращивание тонких слоев с последующей термообработкой каждого слоя. Хорошее сцепление обеспечивается за счет образования диффузионного сплава рения с металлом основы.

3. Техника безопасности при работе в гальванических цехах

Процессы гальванических покрытий представляют собой сложные комплексы операций с использованием разнообразного сложного оборудования: автоматов, полуавтоматов, барабанов, колоколов, источников тока, ванн с паровым, электрическим и другими подогревами объемом 1—50 м^3 и больше.

Питание гальванических ванн на современных предприятиях требует большого расхода электрической энергии (постоянного электрического тока), кроме того, требуется значительное количество электроэнергии для вспомогательных операций (переменный ток).

Гальванические цеха на заводах по охране труда являются самыми неблагоприятными, так как технологические процессы в них протекают с выделением большого количества пара, газов, аэрозолей и пыли, вредно действующих на организм человека. В настоящее время используется до 350 различных химических соединений и металлов, среди них ядовитые цианистые соединения, фосфорные соли, свинец, ртуть, хром, никель, мышьяк, медь, едкие химические вещества.

Большинство растворов, применяемых в операциях химической и электрохимической обработки,— сильные кислоты (серная, фосфорная, хромовая, соляная, азотная и др.) и смеси их, что обусловливает необходимость соблюдения специальных мер безопасности при обращении с ними.

Работа в гальванических цехах протекает, как правило, при повышенных влажности и температуре, при постоянном шуме от электродвигателей, шлифовально-полировальных станков, галтовочных барабанов и другого оборудования.

Учитывая вредность и опасность многих технологических операций, необходимо установить характер и источник возможных опасностей и при устройстве и содержании цехов гальванических покрытий предусматривать соответствующие меры, которые позволяли бы устранять причины травматизма и профессиональных заболеваний. Степень опасности основных факторов при электрохимической обработке приведена в табл. 34.

К числу важнейших мероприятий, способствующих предотвращению возможного вредного влияния химических веществ и обеспечивающих безопасность работы обслуживающего персонала при электрохимической обработке, относятся:

1) механизация и автоматизация процессов;

2) изменение состава среды для снижения ее агрессивности;

Таблица 34. Степень опасности при электрохимической обработке

Фактор, создающий опасность	Степень опасности для группы			
	1	2	3	4
Химически агрессивная среда	0	+	—	+
Среда, нагретая до высокой температуры	—	0	—	1
Электрическое напряжение	—	—	—	—
Механическое перемещение среды — жидкость под повышенным давлением	—	—	+	—
Газовыделение	0	+	+	0

Примечание. + — наибольшая опасность; 0 — небольшая опасность — — не является опасным.

3) устройство рациональной вентиляции;

4) применение надежных ограждающих устройств;

5) использование индивидуальных защитных приспособлений, средств защиты.

В соответствии с требованиями ССБТ на процесс производства металлических покрытий, наносимых электрохимическим и химическим способами, а также анодным окислением ГОСТ 12.3.008—75 устанавливает общие требования безопасности для всех стадий производства покрытий.

Данный стандарт включает в себя общие положения и ряд требований к технологическим процессам, производственным помещениям, размещению производственного оборудования, хранению и транспортированию химических веществ, к персоналу, к применению средств индивидуальной защиты работающими, а также контроль выполнения этих требований. При нанесении всех видов покрытий должны соблюдаться требования строительных норм (СНиП IIМ-2—72), санитарные нормы проектирования промышленных предприятий (СН 245—71)

В соответствии с требованиями ГОСТ 12.3.008—75 при производстве покрытий необходимо обеспечить:

автоматизацию и герметизацию процессов, являющихся источником опасных и вредных производственных факторов;

механизацию и автоматизацию ручного труда;

замену токсичных и горючих веществ менее токсичными, нетоксичными и негорючими веществами.

Следует предъявлять также требования безопасности к таким технологическим процессам (операциям), как подготовка поверхности перед нанесением покрытий, нанесение покрытий, обработка покрытий.

Оборудование, применяемое при нанесении покрытий, должно соответствовать требованиям ГОСТ 12.2.003—74; качество приборов,

инструментов, приспособлений — соответствовать эргономическим показателям ГОСТ 16035—81. При применении абразивного инструмента необходимо руководствоваться правилами и нормами безопасности работы по ГОСТ 12.2.001—74.

На воздух рабочей зоны производственных помещений в соответствии с ГОСТ 12.1.005—76 должны устанавливаться общие санитарно-гигиенические трабования: по температуре, влажности, скорости движения воздуха и содержанию вредных веществ.

В требования к производственным помещениям включена обязательная очистка от пыли по мере необходимости помещений и воздуховодов, чтобы количество взвешенной в воздухе и осевшей пыли не могло образовать взрывоопасную пылевоздушную смесь более 1 % от объема помещений (ГОСТ 12.3.008—75).

Расположение оборудования в цехах (участках) нанесения покрытий должно отвечать нормам технологического проектирования, согласованным с Госстроем СССР. Так, высота стационарных ванн от уровня площадки обслуживания составляет 0,85—1,00 м. Ультразвуковые установки, которые генерируют шум, превышающий установленные предельно допустимые уровни, надо изолировать. Уровни звукового давления на рабочих местах учитываются ГОСТ 12.1.001—75. Классификация, требования безопасности к санитарному ограничению содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны, к контролю за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны— общие требования безопасности при производстве, применении и хранении вредных веществ — устанавливаются в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.007—76 *

Средства индивидуальной защиты работающих, применяемые в процессе нанесения покрытий, должны соответствовать требованиям ГОСТ 12.4.011—75*

Общие требования по обеспечению пожарной безопасности регламентируются ГОСТ 12.1.004—76, строительными нормами и правилами, межотраслевыми правилами пожарной безопасности и правилами пожарной безопасности.

Вид, количество, размещение и содержание первичных средств пожаротушения (огнетушители, асбестовые полотна, ящики с песком и т. п.) должны определяться в соответствии с ГОСТ 12.4.009—75*

К числу обязательных мер по электробезопасности относятся прежде всего следующие:

1) проведение приемо-сдаточных и поверочных испытаний электрооборудования;

2) затруднение доступа к токоведущим частям путем различных ограждений;

3) правильное размещение деталей и узлов оборудования;

4) заземление токоведущих частей оборудования, могущих случайно оказаться под напряжением;

5) устройство блокировок, снимающих напряжение при любом приближении к находящимся под высоким напряжением частям установок;

6) применение надежной изоляции проводников и узлов, подлежащих изоляции;

7) запрещение работы в одиночку с установками высокого напряжения;

8) устройство изолирующих полов и подставок;

9) проведение квалификационных проверок обслуживающего персонала.

При разработке мероприятий по обеспечению электробезопасности в производстве покрытий необходимо учитывать, что источники питания током являются электротехническими устройствами, находящими применение во многих областях промышленности При этом мероприятия, обеспечивающие безопасность при наладке и обслуживании этих устройств, во многом носят неспецифический характер и достаточно подробно изложены в ПУЭ и других нормах и правилах, действующих в этой области Контроль электробезопасности проводится в соответствии с требованиями «Правил технической эксплуатации электроустановок потребителей» и «Правил техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей», утвержденных Госэнергонадзором СССР

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Андрющенко Ф. К., Орехова В. В., Павловская К. К.** Пирофосфатные электролиты. Киев: Техника, 1965. 83 с.

2. **Вячеславов П. М.** и др. Гальванотехника благородных и редких металлов. Л.: Машиностроение, 1970. 247 с.

3. **Гальванические** и химические покрытия драгоценными и редкими металлами. М.: МДНТП, 1978. 175 с.

4. **Ильин В. А., Федотьев Н. П.** Электроосаждение серебра из нецианистых электролитов.— ЖПХ, 1963. Т.36, № 8, с. 1763—1768.

5. **Исакова Д. С.** Серебрение в аммиакатиосульфосалицилатном электролите. Л.: ЛДНТП, 1970. 24 с.

6. **Крузенштерн А.** Гальванотехника драгоценных металлов. М.: Металлургия, 1974. 133 с.

7. **Кудрявцев Н. Т., Бек Р. Ю., Гуревич М. А.** Влияние аниона NO_3^- на катодный процесс электроосаждения серебра из цианистых электролитов при наложении переменного тока на постоянный. — ЖПХ, 1961. Т. 35. 530 с.

8. **Нечаев Е. А., Бек Р. Ю.** Исследование процесса электроосаждения серебра из комплексных электролитов.— Электрохимия, 1966. Т. 2. 150 с.

9. **Хейфец В. Л., Антоновская Э. И.** Железистосинеродистые электролиты золочения.— ЖПХ, 1956, № 4, с. 595—600.

10. **Хотянович С. И.** Электроосаждение металлов платиновой группы. Вильнюс: Мокслас, 1976. 147 с.

11. **Электроосаждение** благородных и редких металлов. Киев: Техника, 1974, 160 с.

12. **Электрохимическое** осаждение и применение покрытий драгоценными и редкими металлами.— Сб. тр., Харьков, ХПИ, 1972. 158 с

13. **Ямпольский А. М.** Покрытия благородными металлами. М.,. Машгиз, 1961. 52 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 3
I. Серебрение 4
1. Осаждение серебра из цианистых электролитов . . . . . —
2. Осаждение серебра из нецианистых электролитов 12
3. Электролиты блестящего серебрения 17
4. Физико-химические свойства покрытий серебром 20
5. Технологический процесс серебрения латунных и медных изделий 24
6. Частные случаи серебрения 25
7. Дополнительная обработка серебряных покрытий 28
8. Улавливание серебра из отработанных электролитов и учет его в технологическом процессе 31
II. Золочение . . . . . —
1. Составы цианистых электролитов золочения . . . . . —
2. Нецианистые электролиты золочения 41
3. Электролиты блестящего золочения 43
4. Физико-химические свойства покрытий золотом 47
5. Улавливание золота из отработанных электролитов и учет золота в технологическом процессе 51
III. Палладирование, родирование 54
1. Электролиты для осаждения палладия 55
2. Электролиты для осаждения родия 62
IV. Электроосаждение прочих платиноидов 66
1. Электролиты для осаждения платины . . . . . —
2. Электролиты для осаждения рутения 68
3. Электролиты для осаждения иридия 72
4. Физико-химические свойства покрытий металлами платиновой группы 74
5. Электролитическое осаждение платины и палладия на титан . . 76
V. Электроосаждение некоторых редких металлов 78
1. Электролиты для осаждения индия 79
2. Электролиты для осаждения рения 80
3. Техника безопасности при работе в гальванических цехах . . . 81
Список литературы 85

ИБ № 3710

Галина Константиновна БУРКАТ

СЕРЕБРЕНИЕ, ЗОЛОЧЕНИЕ, ПАЛЛАДИРОВАНИЕ И РОДИРОВАНИЕ

(Б-ка гальванотехника, вып. 6)

Редактор *Р. Н. Михеева*
Художественный редактор *С. С. Венедиктов*
Технические редакторы *Т. Н. Витошинская, Т. М. Жилич*
Корректор *И. Г. Иванова*
Обложка художника *В. Э. Нефедовича*

Сдано в набор 05.05.83. Подписано в печать 25.01.84. М-34044. Формат 84×108¹/₃₂. Бумага типографская № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 4,62. Усл. кр.-отт. 4,83. Уч.-изд. л. 6,51. Тираж 30 000 экз. Заказ № 628. Цена 35 коп.

Ленинградское отделение ордена Трудового Красного Знамени издательства «Машиностроение». 191065, Ленинград, ул. Дзержинского, 10

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.